



**LETÍCIA RESENDE
FERREIRA**

**ESTUDO GEOQUÍMICO E ISOTÓPICO DE
ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS DA
REGIÃO DO CARAMULO**



**LETÍCIA RESENDE
FERREIRA**

**ESTUDO GEOQUÍMICO E ISOTÓPICO DE
ÁGUAS SUPEFICIAIS E SEDIMENTOS DA
REGIÃO DO CARAMULO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geomateriais e Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria do Rosário Mascarenhas de Almeida Azevedo, Professora Associada do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e do Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães, Bolseiro de Pós-Doutoramento da Universidade de Aveiro.

Para os meus pais, Ghislaine e Apolino.

Para os meus avós, Maria do Carmo e Alberto.

o júri

Professor Doutor Fernando Ernesto de Almeida

Professor Associado, Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Presidente)

Professor Doutor Jorge Manuel Espinha Marques

Professor Auxiliar, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Arguente)

Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães

Bolseiro de Pós-Doutoramento, GEOBIOTEC & Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Co-Orientador)

agradecimentos

Depois desta longa jornada, agradeço a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram e contribuíram para a conclusão desta etapa importante da minha vida.

Um agradecimento especial à Professora Maria do Rosário Azevedo e ao Doutor Nuno Durães pelo apoio prestado ao longo das fases da dissertação do mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos e pela transmissão de conhecimentos. Agradeço igualmente ao Professor Jorge Medina pelo apoio nas saídas de campo e na ajuda para obtenção dos mapas através do ArcGis. Não poderia deixar de agradecer aos meus colegas de trabalho, Filipa Fonseca e Luís Portela, pelas saídas de campo e pelo apoio prestado ao longo do mestrado e ao André.

Sinto-me igualmente agradecida à assistência e apoio dos funcionários Sara Ribeiro do Laboratório de Geologia Isotópica da UA, e à Cristina Sequeira e Carla Patinha do Departamento de Geologia da UA pela ajuda na preparação e análise das amostras.

Um agradecimento particular ao Guilherme Amaral por todo o apoio e companheirismo e, não esqueço, a amizade da Ana Rita Alves, da Rita Carvalho, da Ana Luísa, do Steven Alves e do Simão Correia. Também não posso deixar de agradecer ao Júlio, ao Nuno e ao Miguel.

Por fim, sinto-me sinceramente agradecida pelo constante e incansável apoio e paciência de toda a minha família, em particular dos meus pais, Ghislaine e Apolino, e dos meus avós, Maria do Carmo e Alberto.

palavras-chave

Plutonito do Caramulo, águas superficiais, interação água-rocha, sedimentos de linhas de água, razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

resumo

Este trabalho teve como principal objectivo a caracterização geoquímica e isotópica de amostras de águas e sedimentos de duas linhas de água principais que drenam o Maciço do Caramulo.

A região do Caramulo situa-se na transição entre a Beira Alta e a Beira Litoral, na parte centro ocidental do território português, e está inserida na Zona Centro Ibérica. O sector em estudo é dominado por uma importante intrusão varisca sin- a tardi-D3, o Plutonito do Caramulo, que intruiu metassedimentos do Neoproterozóico / Câmbrio Inferior (pertencentes ao Grupo do Beiras do Complexo Xisto-Grauváquico - CXG).

A amostragem incidiu ao longo de dois cursos de água e seus afluentes: o Rio Águeda e a Ribeira do Teixo. O rio Águeda nasce numa área constituída por metassedimentos do CXG e só depois atravessa o plutonito. Em contraste, a Ribeira do Teixo nasce no interior do maciço granítico e circula através deste granito antes de cruzar o limite oeste da intrusão com os metassedimentos do CXG.

Os dados hidroquímicos e isotópicos ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) obtidos nas águas superficiais que drenam o Maciço Granítico do Caramulo mostraram que as suas composições foram essencialmente controladas pela interacção entre águas meteóricas e as rochas silicatadas encaixantes, na qual as reacções de hidrólise da plagioclase e da biotite tiveram um papel primordial neste processo. Outras duas fontes que contribuíram para o quimismo destas águas, nomeadamente nos iões Cl^- e Na^+ foram os “inputs” marinhos, com origem nos aerossóis transportados da costa atlântica, e os contributos antrópicos (fertilizantes agrícolas). As diferenças observadas no quimismo das águas dos dois cursos de água, sugere que o rio Águeda teve uma maior influência relativa por parte da biotite e o envolvimento de plagioclases com composições mais cálcicas do que a Ribeira do Teixo. Os períodos mais chuvosos parecem favorecer a dissolução de minerais através de uma maior interacção água-rocha, enquanto os períodos mais secos expõem mais os contributos antropogénicos pelos efeitos de evapotranspiração.

Os dados mineralógicos e geoquímicos dos sedimentos de linhas de água reflectem os contributos dos encaixantes granítico e metassedimentar atravessados e permitiram corroborar as interpretações feitas para as fontes dos elementos dissolvidos das águas superficiais. A variabilidade nos valores das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos sedimentos sugere a mistura, em diferentes proporções, de materiais provenientes dos dois tipos de fontes. Os sedimentos da ribeira do Teixo apresentam razões isotópicas mais elevadas, reflectindo uma maior influência granítica, enquanto as razões mais baixas nos sedimentos do rio Águeda indicam um contributo dos metassedimentos do CXG mais expressivo nestas amostras.

keywords

Caramulo pluton, surface waters, water-rock interaction, stream sediments, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios

abstract

This main objective of this work was the geochemical and isotopic characterization of water samples and sediments of two main watercourses that drain the Caramulo Massif.

The Caramulo region lies in the transition between Beira Alta and Beira Litoral, in the western central part of the Portuguese territory, and is part of the Central Iberian Zone. The sector under study is dominated by an important sin- to post-D3 variscan intrusion, the Caramulo Pluton, which intruded the metasediments of Neoproterozoic / Lower Cambrian age (belonging to the Beiras Group of the Complexo Xisto-Grauváquico - CXG).

Sampling was performed along two watercourses and their tributaries: the Águeda River and the Teixo Stream. The spring of Águeda river is located in an area composed by metasediments of the CXG and only further ahead it crosses the plutonite. In contrast, the spring of Teixo Stream is located in the granite massif and circulates through this granite before crossing the western boundary of the intrusion, again with the metasediments of the CXG.

The hydrochemical and isotopic data ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of surface waters draining the Caramulo Granite Massif showed that their compositions were essentially controlled by the interaction between meteoric waters and the silicate rocks of the substratum, in which the hydrolysis reactions of plagioclase and biotite have played a dominant role in this process. Two other sources, contributing to the chemistry of these waters (namely Cl^- and Na^+ ions), were marine inputs, originating from aerosols transported from the Atlantic coast, and the of anthropogenic contributions (agricultural fertilizers). The differences observed in the water chemistry of the two watercourses suggests that the Águeda River had a quite greater influence from biotite and from plagioclase with more calcic compositions than the Teixo Stream. Rainier periods seem to favor the dissolution of minerals through a greater water-rock interaction, while drier periods expose more the anthropogenic contributions through evapotranspiration effects.

The mineralogical and geochemical data of the stream sediments showed the contributions of the granitic and metasedimentary rocks crossed by the watercourses, and allowed to corroborate the interpretations made for the sources of the dissolved elements in the surface waters. The variability in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios of the stream sediments suggests the mixing, in different proportions, of materials from the two types of sources. The sediments of Teixo stream have higher isotopic ratios, reflecting a greater granitic influence, while the lower ratios in the sediments of Águeda river indicate a more significant contribution of the metasediments (CXG) in these samples.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	01
I.1. Objectivos da tese.....	01
I.2. Metodologia de trabalho.....	02
I.3. Estrutura do trabalho.....	03
 CAPÍTULO II: ENQUADRAMENTO REGIONAL	 05
II.1. Enquadramento geográfico.....	05
II.2. Enquadramento geomorfológico.....	06
II.3. Enquadramento geológico.....	07
II.3.1. O Maciço Ibérico e a sua zonalidade.....	08
II.3.2. A Zona Centro-Ibérica (ZCI).....	09
II.4. A região do Caramulo.....	15
II.5. Trabalhos prévios.....	17
 CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS	 19
III.1. Amostragem de águas e sedimentos.....	19
III.2. Tratamento e análise das amostras de água.....	19
III.2.1. Mediação dos parâmetros físico-químicos.....	20
III.2.2. Determinação do anião HCO_3^-	21
III.2.3. Conversão dos valores de ORP em Eh (SHE).....	21
III.2.4. Análise de cationes por ICP-MS.....	21
III.2.5. Análise de aniões por Cromatografia Iónica.....	22
III.2.6. Preparação química das amostras para análise isotópica.....	23
III.2.6.1. Ataque químico.....	23
III.2.6.2. Cromatografia iónica.....	23
III.2.6.3. Determinação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por TIMS.....	25
III.3. Tratamento e análise das amostras de sedimentos.....	25
III.3.1. Preparação física das amostras de sedimentos.....	25
III.3.2. Crivagem.....	26
III.3.3. Determinação do teor em matéria orgânica (MO).....	26
III.3.4. Determinação da perda ao rubo (PR).....	26
III.3.5. Preparação de pastilhas prensadas.....	27
III.3.6. Preparação de pastilhas fundidas.....	28
III.3.7. Análises químicas por Fluorescência de Raios-X (FRX).....	29
III.3.8. Análises mineralógicas por Difrakção de Raios-X (DRX).....	29

III.3.9. Preparação química das amostras de sedimentos para análise isotópica..	30
III.3.9.1. Pesagem.....	30
III.3.9.2. Ataque e digestão química.....	31
III.3.9.3. Cromatografia iónica.....	31
III.3.10. Determinação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por TIMS.....	31
III.3.10.1. Deposição da amostra.....	31
III.3.10.2. Medição das razões isotópicas.....	32
CAPÍTULO IV: HIDROQUÍMICA	33
IV.1. Introdução.....	33
IV.2. Parâmetros físico-químicos.....	35
IV.2.1. Temperatura.....	36
IV.2.2. pH.....	37
IV.2.3. Condutividade eléctrica.....	38
IV.2.4. Total de sólidos dissolvidos (TSD).....	39
IV.2.5. Potencial oxidação-redução (Eh).....	39
IV.3. Parâmetros químicos.....	40
IV.3.1. Classificação química das águas – diagrama de Piper.....	41
IV.3.2. Aniões principais.....	42
IV.3.3. Catiões principais.....	46
IV.3.4. Outros Catiões.....	51
CAPÍTULO V: SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA	59
V.1. Introdução.....	59
V.2. Análise granulométrica.....	59
V.3. Matéria orgânica.....	61
V.4. Composição Mineralógica.....	62
V.5. Geoquímica de elementos maiores.....	64
V.6. Geoquímica de elementos traço.....	67
V.6.1. Terras Raras.....	67
V.6.2. Diagramas multielementares.....	69
CAPÍTULO VI: GEOLOGIA ISOTÓPICA	71
VI.1. Introdução.....	71
VI.2. Equação fundamental da radioactividade.....	72
VI.3. Sistema isotópico Rb-Sr.....	73
VI.4. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ como traçadores ambientais.....	74
VI.5. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas estudadas.....	75

VI.6. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos sedimentos de linhas de água.....	79
CAPÍTULO VII: CONCLUSÃO _____	83
BIBLIOGRAFIA _____	85

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II: ENQUADRAMENTO REGIONAL	05
Figura II.1: Localização geográfica da região do Caramulo (extraído de Mansilha <i>et al.</i> , 2017).....	05
Figura II.2: Perfil topográfico da Serra do Caramulo (extraído de Ribeiro, 2006).....	06
Figura II.3: Rede de drenagem da Serra do Caramulo (delimitada a traço violeta) (extraído de Ribeiro, 2016).....	07
Figura II.4: Subdivisão do Maciço Ibérico em zonas geotectónicas (extraído de Pérez Estaún <i>et al.</i> , 2004), mostrando a localização aproximada da região de Caramulo (a vermelho).....	08
Figura II.5: Mapa geológico simplificado da região centro norte de Portugal, indicando a localização da área estudada (rectângulo negro), extraído de Azevedo e Valle Aguado (2006).....	10
Figura II.6: Principais domínios estruturais da ZCI: As setas a vermelho representam as vergências das estruturas D ₁ (extraído de Dias <i>et al.</i> , 2006; 2013 e referências inclusas).....	12
Figura II.7: Distribuição dos granitóides sin-D ₃ e tardi-pós-D ₃ na Zona Centro Ibérica, extraído de Azevedo e Valle Aguado (2006). O círculo preto assinala a localização da área estudada.....	14
Figura II.8: Mapa geológico simplificado do plutonito do Caramulo (adaptado de Godinho, 1980), mostrando a rede de drenagem e a localização dos pontos de amostragem.....	17
CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS	19
Figura III.1: (a) Colheita e filtração de águas com seringa; (b) Unidade móvel de filtração <i>Millipore®</i> ; (c) Tubos de colheita de águas.....	20
Figura III.2: Medidor multiparamétrico dos parâmetros físico-químicos.....	20
Figura III.3: Espectrómetro de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).....	22
Figura III.4: Cromatógrafo iónico.....	22
Figura III.5: (a) Colunas preenchidas com Sr <i>Resin</i> SR-B10-S para extracção do Sr; (b) Copos savillex com o Sr recolhido sobre a placa de aquecimento.....	24
Figura III.6: (a) Balança analítica usada na determinação da perda ao rubro; (b) Mufla usada na determinação da perda ao rubro.....	27
Figura III.7: (a) Prensa usada na preparação de pastilhas prensadas; (b) Molde com a pastilha prensada; (c) Aspecto final de uma pastilha prensada.....	28
Figura III.8: (a) Peroladora com cadinho de platina; (b) Aspecto final de uma pastilha fundida.....	29
Figura III.9: Balança de precisão e tabuleiro com os recipientes das amostras.....	30
Figura III.10: Espectrómetro de massa de ionização térmica instalado no LGI-UA.....	32
Figura III.11: (a) Equipamento para deposição de amostras e porta amostras; (b)	

Aspecto do porta-amostras do TIMS.....	32
CAPÍTULO IV: HIROQUÍMICA	33
Figura IV.1: Mapa geológico simplificado do plutonito do Caramulo (adaptado de Godinho, 1980), mostrando a rede de drenagem e a localização dos pontos de amostragem.....	34
Figura IV.2: Aspecto dos pontos de amostragem nas estações seca e chuvosa. (a) e (b) Rio Águeda (CAg3); (c) e (d) Afluente do Rio Águeda (CAg5); (e) e (f) Tributário da Ribeira do Teixo (CAg9).....	35
Figura IV.3: Variações de temperatura por ponto de amostragem nas duas campanhas..	37
Figura IV.4: Variações de pH por ponto de amostragem nas duas campanhas.....	37
Figura IV.5: Variações de condutividade eléctrica por ponto de amostragem nas duas campanhas.....	38
Figura IV.6: Variação dos teores em total de sólidos dissolvidos (TSD) por ponto de amostragem nas duas campanhas.....	39
Figura IV.7: Projecção das amostras de águas no diagrama de Piper.....	41
Figura IV.8: Diagramas de variação dos principais catiões e aniões em função do teor em Cl ⁻ para as águas analisadas.....	44
Figura IV.9: Diagrama de variação Mg vs. K para as águas analisadas.....	48
Figura IV.10: Projecção das razões molares Mg/Na vs. Ca/Na para as águas analisadas (extraído de Gaillardet <i>et al.</i> , 1997).....	50
Figura IV.11: Diagrama de variação Ca vs. Na para as águas analisadas.....	50
Figura IV.12: Projecção das amostras analisadas nos diagramas: (a) Al vs. Na e (b) Al vs. K.....	52
Figura IV.13: Projecção das amostras analisadas nos diagramas: (a) Sr vs. Ca; (b) Rb vs. K e (c) Ba vs. K.....	53
Figura IV.14: Perfis de REE normalizados para a composição do NASC (Taylor & McLennan, 1985). (a) Águas superficiais colhidas na estação seca e (b) Águas superficiais colhidas na estação chuvosa.....	55
Figura IV.15: Perfis de REE normalizados para a composição do NASC (Taylor & McLennan, 1985) das águas engarrafadas do Caramulo e Serrana.....	57
CAPÍTULO V: SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA	59
Figura V.1: Projecção das amostras estudadas no diagrama triangular de Folk (1954) para sedimentos grosseiros.....	60
Figura V.2: Curvas granulométricas cumulativas das amostras estudadas.....	61
Figura V.3: Difractogramas das amostras de sedimentos (legenda na página seguinte)...	63
Figura V.3: (continuação): Difractogramas das amostras de sedimentos	64
Figura V.4: Diagramas de variação de elementos maiores (a) Al ₂ O ₃ vs SiO ₂ ; (b) K ₂ O vs. SiO ₂ ; (c) Na ₂ O vs SiO ₂ ; (d) CaO vs SiO ₂ ; (e) P ₂ O ₅ vs CaO; (f) Fe ₂ O ₃ T vs MgO.....	66
Figura V.5: Perfis de REE para as amostras de sedimentos. (a) Perfis de REE normalizados para o condrito de Evensen <i>et al.</i> , (1978); (b) Perfis de REE normalizados para a composição do NASC (Taylor & McLennan, 1985).....	68
Figura V.6: Diagramas multielementares normalizados para o NASC dos sedimentos estudados.....	70

CAPÍTULO VI: GEOLOGIA ISOTÓPICA	71
Figura VI.1: Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de águas.....	76
Figura IV.2: (a) Composições isotópicas das amostras de sedimentos. Neste diagrama projectaram-se também os valores mínimos e máximos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ determinados por Tassinari <i>et al.</i> (1996) em amostras dos granitos do Caramulo e das formações do CXG; (b) Diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}$ para as amostras de sedimentos.....	80

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS	19
Tabela III.1: Valores de Eh tabelado em função da temperatura para uma solução de cloreto de potássio 3.5M.....	21
Tabela III.2: Etapas para a recolha de Sr, adaptado de Smet et al. (2010) e implementado no LGI-UA a partir de Janeiro de 2017.....	24
CAPÍTULO IV: HIDROQUÍMICA	33
Tabela IV.1: Parâmetros físico-químicos das águas em estudo.....	36
Tabela IV.2: Resultados das análises dos constituintes principais nas águas estudadas.	40
Tabela IV.3: Concentrações de Al, Fe, Ba, Rb e Sr nas águas estudadas.....	51
Tabela IV.4: Teores de Terras Raras nas águas analisadas.....	55
CAPÍTULO VI: SEDIMENTOS DE LINHAS DE ÁGUA	59
Tabela VI.1: Resultados das massas e percentagens das diferentes fracções dos sedimentos obtidas por crivagem.....	60
Tabela VI.2: Teor de matéria orgânica presente nos sedimentos.....	62
Tabela VI.3: Resultados dos elementos maiores obtidos por fluorescência de raios-X (FRX) e ICP-AES das amostras de sedimentos.....	64
Tabela VI.4: Teores de Terras Raras (ppm) nos sedimentos analisadas.....	68
Tabela VI.5: Composição em elementos traço (ppm) dos sedimentos analisados.....	69
CAPÍTULO VII: GEOLOGIA ISOTÓPICA	71
Tabela VII.1: Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de águas.....	76
Tabela VII.2: Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e concentrações de Sr em minerais de rochas graníticas Variscas (extraídos de Brough, 1990; Marques <i>et al.</i> , 2012).....	78
Tabela VII.3: Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de sedimentos.....	80

Capítulo I – Introdução

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da Dissertação do Mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos. Intitula-se “Estudo geoquímico e isotópico de águas superficiais e sedimentos da região do Caramulo” e teve como principal finalidade proceder à caracterização geoquímica e isotópica de um conjunto de amostras de águas superficiais que drenam o Maciço do Caramulo e sedimentos associados, usando as técnicas analíticas disponíveis no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (UA).

Do ponto de vista geológico, a região do Caramulo insere-se na Zona Centro-Ibérica (ZCI), uma das grandes unidades geotectónicas em que se subdivide o Maciço Ibérico. O sector em estudo corresponde a uma área predominantemente constituída por litologias graníticas pertencentes a uma importante intrusão varisca sin- a tardi-D₃, designada na literatura por Plutonito do Caramulo, implantada em metassedimentos do Neoproterozóico / Câmbrio inferior.

I.1. Objectivos do trabalho

A investigação realizada teve como objectivos fundamentais:

- Obter informação bibliográfica sobre as diferentes fácies graníticas que constituem o Maciço do Caramulo e o seu encaixante metamórfico;
- Caracterizar as águas superficiais que drenam o Maciço de Caramulo do ponto de vista hidroquímico, usando os parâmetros físico-químicos medidos no campo e as composições elementares obtidas por Cromatografia Iónica e ICP-MS (*“Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”*);
- Determinar a composição mineralógica dos sedimentos amostrados, com recurso à técnica de Difracção de Raios-X (DRX);
- Proceder ao estudo geoquímico dos sedimentos amostrados, com base em análises químicas de rocha total (elementos maiores e traço) por Fluorescência de Raios-X (FRX) e nas composições macro- e oligoelementares obtidas nos *Activation Laboratories* (Ontário, Canadá) por ICP-AES (*“Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry”*) e ICP-MS;

- Determinar as assinaturas isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras de águas superficiais e de sedimentos da região do Caramulo por espectrometria de massa de ionização térmica (TIMS);
- Integrar os resultados analíticos e investigar a influência dos processos de interacção água-rocha na região estudada.

I.2. Metodologia de trabalho

Para concretizar os objectivos definidos no ponto anterior foi estabelecida uma metodologia de trabalho que envolveu as seguintes etapas principais:

- Levantamento bibliográfico sobre a geologia da região do Caramulo. Para o efeito, consultaram-se as publicações sobre a zona e as cartas geológicas disponíveis;
- Colheita de amostras de águas e sedimentos e determinação, em campo, de parâmetros físico-químicos (T, pH, condutividade eléctrica, ORP e bicarbonatos) das águas amostradas;
- Preparação física das amostras de sedimentos para análise química e isotópica, que incluiu a sua fragmentação, moagem grosseira e moagem a uma granulometria inferior a 200 *mesh* e a confecção de pastilhas fundidas e prensadas para FRX;
- Determinação das concentrações em aniões e catiões nas amostras de águas, análise mineralógica das amostras de sedimentos e obtenção de análises químicas de elementos maiores e traço nos sedimentos;
- Extracção de Rb e Sr por cromatografia iónica em amostras de águas e sedimentos e determinação de razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por TIMS (*“Thermal Ionization Mass Spectrometry”*);
- Tratamento, compilação e interpretação dos dados adquiridos ao longo das fases de trabalho descritas anteriormente;
- Redacção do documento final.

As análises químicas de águas foram realizadas no Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (UA), usando as técnicas de Cromatografia Iónica (aniões) e ICP-MS (catiões principais e vestigiais).

A preparação física das amostras de sedimentos (fragmentação, moagem grosseira, moagem fina e pulverização) também foi efectuada no Departamento de

Geociências, no laboratório destinado à preparação de amostras, enquanto as análises mineralógicas e a determinação das suas composições químicas (elementos maiores e traço) foram efectuadas no Laboratório de FRX. Quatro das amostras de sedimentos foram também enviadas para os *Activation Laboratories* (Ontário, Canadá), onde foram analisadas usando o pacote analítico *4LITHORESEARCH*.

As análises isotópicas Rb-Sr foram obtidas no Espectrómetro de Massa de Ionização Térmica (TIMS) do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA), depois das amostras terem sido passadas por colunas de cromatografia iónica na sala limpa do LGI-UA. Descrevem-se no Capítulo 3 as técnicas e equipamentos utilizados.

I.3. Estrutura do trabalho

Para além deste capítulo introdutório e das referências bibliográficas, o presente documento inclui mais cinco capítulos, organizados da seguinte forma:

- **Capítulo 2:** Enquadramento regional, que se inicia com o enquadramento geográfico, geomorfológico e geológico da área em investigação e uma síntese das suas principais características estratigráficas, tectónicas, metamórficas e magmáticas. Inclui ainda uma breve revisão dos trabalhos prévios publicados sobre a região do Caramulo;
- **Capítulo 3:** Materiais e métodos, contendo uma descrição detalhada das técnicas e procedimentos analíticos usados na preparação de amostras e na aquisição de dados geoquímicos e isotópicos;
- **Capítulo 4:** Hidroquímica, em que se apresentam e discutem os parâmetros físico-químicos e as composições elementares das águas amostradas, recorrendo a diagramas de classificação e de variação;
- **Capítulo 5:** Caracterização mineralógica e geoquímica dos sedimentos, em que se descrevem as composições mineralógicas e químicas das amostras de sedimentos, relacionando-as com os processos de meteorização química que ocorreram na região;
- **Capítulo 6:** Geologia Isotópica, onde se apresentam e interpretam as assinaturas isotópicas das amostras estudadas (águas e sedimentos);
- **Capítulo 7:** Conclusões, onde se sintetizam as principais conclusões da investigação realizada.

Capítulo II – Enquadramento regional

Neste capítulo faz-se um breve enquadramento geográfico e geomorfológico da região estudada e descrevem-se as principais características estratigráficas, estruturais, metamórficas e magmáticas da grande unidade geotectónica do Maciço Ibérico em que esta se insere: a Zona Centro Ibérica. O capítulo termina com uma descrição sumária da geologia da região do Caramulo e dos trabalhos prévios nela realizados.

II.1. Enquadramento geográfico

A região do Caramulo está localizada na transição entre a Beira Alta e a Beira Litoral na parte centro ocidental do território continental português, entre os paralelos 44°57'80"N e 44°57'80"N e os meridianos 5°58'75"E e 5°18'75"E (WGS84). Estende-se desde a Serra do Caramulo que ocupa os sectores este e sul da área até à bacia hidrográfica do rio Vouga que limita a região a norte e a oeste (Fig. II.1).

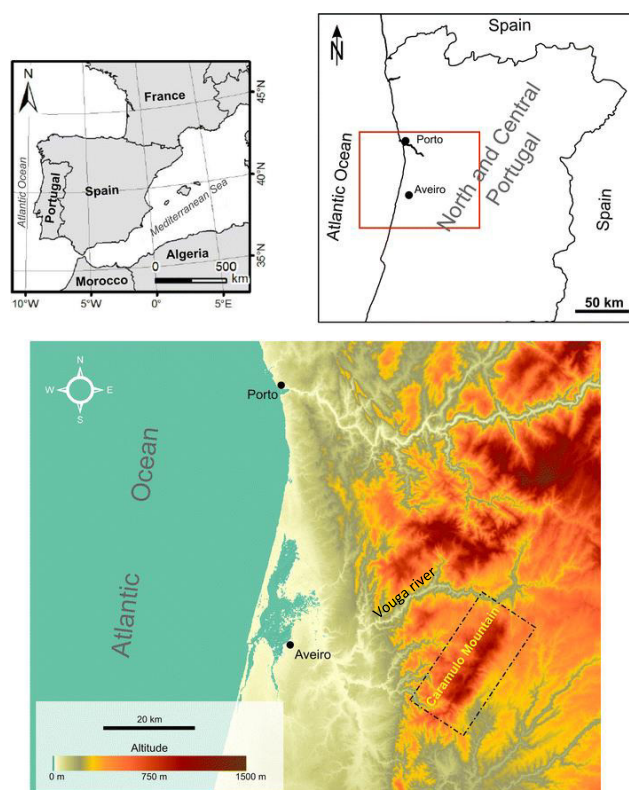


Figura II.1: Localização geográfica da região do Caramulo (extraído de Mansilha *et al.*, 2017).

Segundo Brum Ferreira (1978), a Serra do Caramulo corresponde a um bloco tectónico dissimétrico, com orientação NE-SW, que faz a transição entre as áreas elevadas do Soco Varisco e as formas aplanadas da Orla Ocidental (Brum Ferreira, 1978). A região estudada é coberta pelas folhas nºs 187 e 198 da Carta Militar de Portugal, escala 1:25000, emitida pelos Serviços Cartográficos do Exército.

II.2. Enquadramento geomorfológico

Como se ilustra no perfil topográfico da Figura II.2, a parte mais elevada da Serra do Caramulo é marcada por vários picos cujas altitudes atingem 1075 m no ponto mais alto (Caramulinho) (Ávila Martins, 1962), o qual corresponde a uma área granítica. No lado oriental, a serra é limitada por uma importante escarpa de falha, enquanto a vertente ocidental se desenvolve numa área xistenta e o relevo desce mais suavemente até à plataforma litoral (Ávila Martins, 1962; Brum Ferreira, 1978).

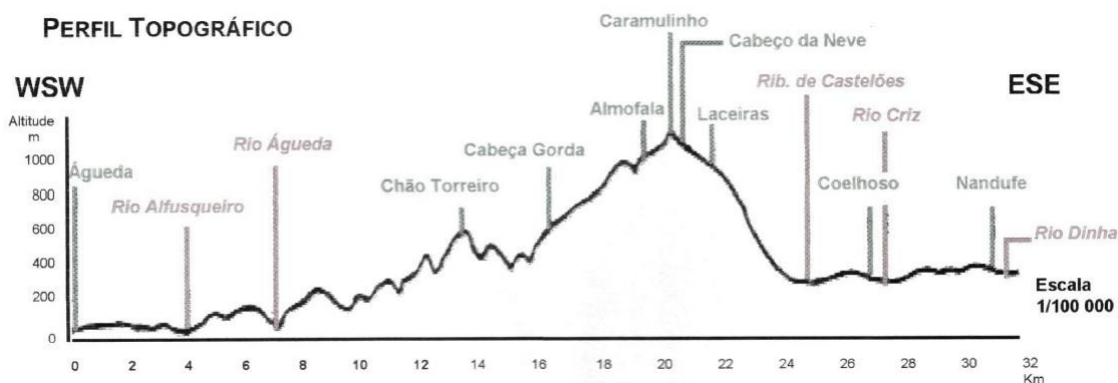


Figura II.2: Perfil topográfico da Serra do Caramulo (extraído de Ribeiro, 2006).

O relevo actual expressa um importante controlo tectónico, resultante do rejogo de falhas tardi-variscas durante a compressão bética iniciada em meados do Tortoniano (Brum Ferreira, 1978; Sequeira *et al.*, 1997). Segundo Brum Ferreira (1978), a falha Penacova-Verín, com orientação NNE-SSW e movimento dominante de desligamento esquerdo, terá sido responsável pela formação da escarpa oriental da Serra do Caramulo.

Os cursos de água da vertente SE são pouco desenvolvidos e representam as ramificações superiores da bacia hidrográfica do rio Mondego. Formam uma intrincada rede de ribeiras e ravinas com meandros e sinuosidades, que correm, em geral, de noroeste para sudeste ou de norte para sul (Ávila Martins, 1962).

Na encosta ocidental, o relevo desce rapidamente desde o Caramulinho até ao vale do rio Águeda e baixa suavemente, a partir daí, sem desníveis bruscos, embora

[illegible]

II.3. Enquadramento geológico

Do ponto de vista geológico, a região do Caramulo integra-se na Zona Centro Ibérica (ZCI) do Maciço Ibérico (Fig. II.4). Correspondendo ao segmento mais ocidental da Gadeia Varisca Europeia, o Maciço Ibérico é um domínio constituído por rochas com idades compreendidas entre o Proterozóico superior e o Carbónico superior, que foram afectadas por deformação e metamorfismo regional de intensidade variável durante a

colisão continental Varisca no final do Paleozóico (Julivert *et al.*, 1974; Ribeiro *et al.*, 1979). Nas fases finais do evento colisional, estes terrenos foram intruídos por abundantes volumes de magmas graníticos de tipologia diversa.

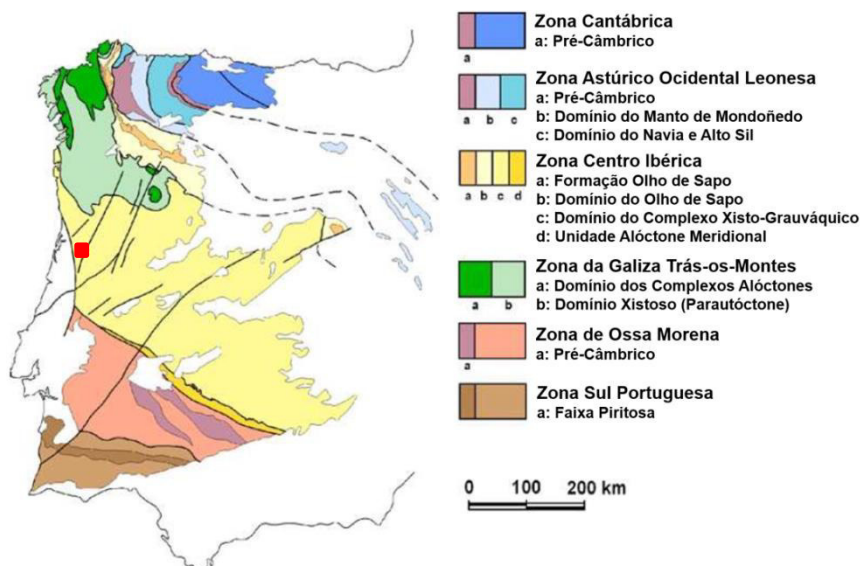


Figura II.4: Subdivisão do Maciço Ibérico em zonas geotectónicas (extraído de Pérez Estaún *et al.*, 2004), mostrando a localização aproximada da região de Caramulo (a vermelho).

II.3.1. O Maciço Ibérico e sua zonalidade

A existência de significativas diferenças estratigráficas, metamórficas, tectónicas e magmáticas nos vários domínios que compõem o Maciço Ibérico, levou Lotze (1945) a propor a sua subdivisão em seis zonas geotectónicas, que vieram posteriormente a ser redefinidas por Julivert *et al.* (1974) e Farias *et al.* (1987). Segundo o esquema zonal de Julivert *et al.* (1974), modificado por Farias *et al.* (1987), é possível dividir o Maciço Ibérico nas seguintes unidades tectono-estratigráficas, de NE para SW (Fig. II.4):

- Zona Cantábrica (ZC),
- Zona Astúrico Ocidental Leonesa (ZAOL),
- Zona da Galiza Trás-os-Montes (ZGTM),
- Zona Centro-Ibérica (ZCI),
- Zona de Ossa-Morena (ZOM)
- Zona Sul-Portuguesa (ZSP).

Entre estas, a ZAOL, a ZGTM, a ZCI e a ZOM distinguem-se da ZC e da ZSP por abrangerem terrenos onde predominam as formações do Precâmbrico e do Paleozóico inferior, a deformação e o metamorfismo são mais intensos e o plutonismo

granítico sin-orogénico é mais abundante, sendo, por isso, classificadas com zonas internas do orógeno varisco.

Em contrapartida, as zonas externas (ZC e ZSP) são predominantemente compostas por sucessões do Paleozóico superior, apresentam deformação e metamorfismo de fraca intensidade e plutonismo granítico com pequena expressão (Julivert *et al.*, 1974; Ribeiro *et al.*, 1979).

Dado que a região do Caramulo faz parte da Zona Centro-Ibérica (ZCI), descrever-se-á com um pouco mais de detalhe esta grande unidade geotectónica.

II.3.2. A Zona Centro-Ibérica (ZCI)

A ZCI contacta a norte e a nordeste com a ZGTM e com a ZAOL e, a sul e a oeste, com a ZOM através da zona de Cisalhamento Porto-Tomar-Badajoz-Córdoba (Figs. II.4 e II.5). Estratigraficamente, a ZCI é caracterizada pela predominância de rochas do Proterozóico superior e do Paleozóico inferior e pelo carácter discordante e transgressivo do Ordovícico sobre os materiais ante-ordovícicos.

Estratigrafia

No sector central e meridional da ZCI, as formações metassedimentares ante-ordovícicas estão amplamente representadas (Fig. II.5), constituindo o chamado Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), cuja idade não é conhecida com exactidão devido à ausência generalizada de macrofósseis. A posição estratigráfica do CXG em relação a camadas do Ordovícico bem datadas, conjuntamente com dados de microfósseis, icnofósseis e idades U-Pb em zircões detríticos sugerem que a sua idade máxima de deposição seja do Ediacariano terminal / Câmbrico inferior (e.g. Sousa, 1982; 1983; 1984; 1985; Díez Balda *et al.*, 1990; Rodríguez Alonso *et al.*, 2004; Chichorro *et al.*, 2011; Solá *et al.*, 2011; Pereira *et al.*, 2012; Talavera *et al.*, 2012).

Em Portugal, o CXG foi subdividido em duas unidades litoestratigráficas distintas: o Grupo do Douro e o Grupo das Beiras (Sousa, 1982, 1983, 1984, 1985). As formações do Grupo do Douro afloram essencialmente na região do vale do Douro, enquanto as do Grupo das Beiras constituem vastos sectores da zona centro do país, onde se localiza a área estudada. Para Dias (1998), o limite entre os dois grupos é marcado por uma anisotropia crustal importante associada ao acidente Porto-Viseu-Guarda (Fig. II.5), identificado por Mendes Victor *et al.* (1993) a partir de estudos gravimétricos.

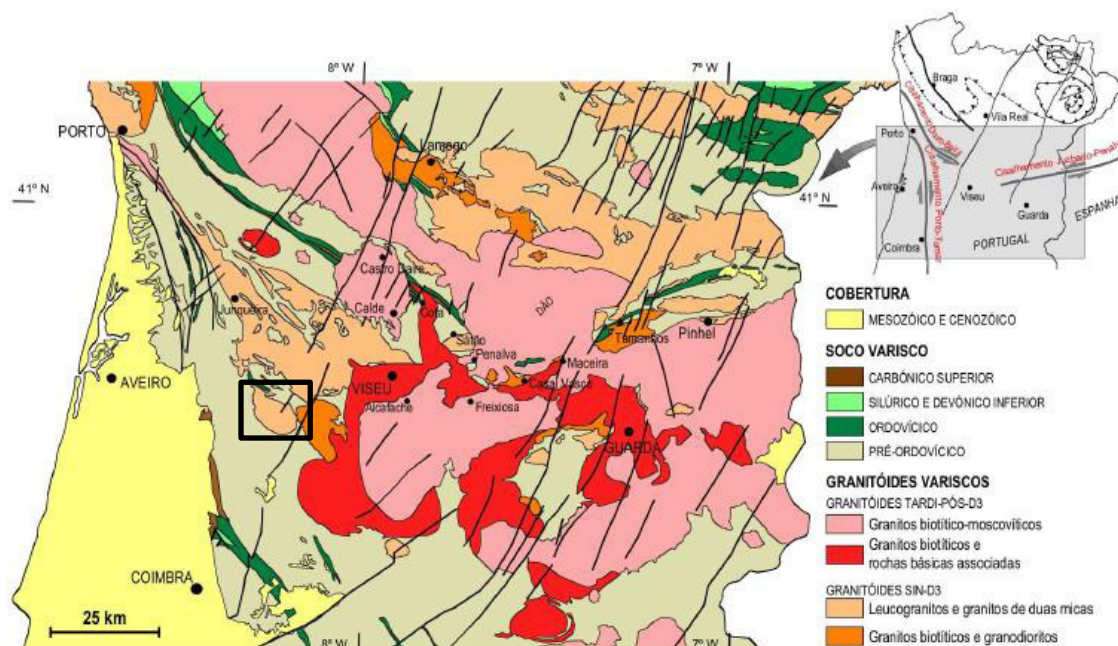


Figura II.5: Mapa geológico simplificado da região centro norte de Portugal, indicando a localização da área estudada (rectângulo negro), extraído de Azevedo & Valle Aguado (2006).

Em termos litológicos, o Grupo das Beiras é composto por uma unidade basal rica em grauvaques, sobre a qual assenta uma unidade intermédia compreendendo pelitos e grauvaques com intercalações de pelitos negros e piritosos e termina numa unidade de topo, predominantemente pelítica com lentículas de conglomerados (Oliveira *et al.*, 1992; Medina, 1996; Rodríguez Alonso *et al.*, 2004). Já o Grupo do Douro é litologicamente muito mais heterogéneo. É formado por uma alternância de metapelitos, metagrauvaques, quartzitos, metaconglomerados, rochas carbonatadas e calcossilicatadas, agrupados por Sousa (1982) e Sousa & Sequeira (1989) em seis formações principais: Bateiras, Ervedosa do Douro, Rio Pinhão, Pinhão, Desejosa e São Domingos.

Em discordância sobre o CXG, assentam as sequências ordovícicas, preservadas em sinclinais longos e estreitos, com orientação NW-SE (Fig. II.5). A presença desta discordância angular revela que as formações do CXG foram afectadas por um episódio de deformação pré-Ordovícico (e.g. Ribeiro, 1984; Sousa, 1984; Díez Balda *et al.*, 1990; Martínez Poyatos *et al.*, 2004).

A mega-sequência ordovícica inicia-se com um conjunto detrítico do Ordovícico inferior (Tremadociano-Floriano), ao qual se segue uma possante formação de quartzitos do Floriano (Quartzito Armoricano) com abundante registo fóssil (e.g.

Gutiérrez Marco *et al.*, 1990). A Formação do Quartzito Armoricano transita para as unidades predominantemente pelíticas do Ordovícico médio (Dapingiano-Darriwiliano) de forma gradual. Sobre estas unidades, assentam concordantemente as camadas do Ordovícico superior que se distinguem das subjacentes pela sua maior heterogeneidade litológica.

A passagem do Ordovícico ao Silúrico é marcada por uma importante descontinuidade estratigráfica, associada aos eventos erosivos glacio-eustáticos do final do Ordovícico (Gutiérrez Marco *et al.*, 1990). O Silúrico é composto essencialmente por pelitos negros ricos em graptólitos, liditos e calcários (Gutiérrez Marco *et al.*, 1990). As rochas do Devónico são escassas na ZCI. Ocorrem apenas nos núcleos de alguns sinclinais e, na maior parte dos casos, o seu limite com o Silúrico é impreciso (Gutiérrez Marco *et al.*, 1990).

O registo estratigráfico do Carbónico também está bastante incompleto, confinando-se ao intervalo Moscoviano-Gzeliano (Carbónico superior). As sequências desta idade acumularam-se em bacias límnicas intra-montanhas, marginadas por acidentes tectónicos importantes, como o cisalhamento de Douro-Beira e o cisalhamento de Porto-Tomar e são compostas por sedimentos de fácies continental de tipo molasso (Ribeiro *et al.*, 1979; Lemos de Sousa & Wagner, 1983; Valle Aguado *et al.*, 2013).

Deformação Varisca

A estrutura da ZCI está essencialmente relacionada com a Orogenia Varisca. Contudo, as sequências ante-ordovícicas registam os efeitos de uma deformação anterior, com a qual se relaciona a discordância situada na base da sucessão ordovícica, conhecida como “discordância sarda” (e.g. Díez Balda *et al.*, 1990).

Já a deformação varisca teve um carácter muito intenso, afectando todas as sequências ante-carbónicas. Para a maioria dos autores ibéricos, o padrão estrutural da ZCI resulta da sobreposição de efeitos de três fases de deformação variscas (D_1 , D_2 e D_3) (e.g. Noronha *et al.*, 1981; Díez Balda *et al.*, 1990; Ribeiro *et al.*, 1990; Valle Aguado, 1992; Dias, 1994; Dias & Ribeiro, 1995; Valle Aguado *et al.*, 2005; Martínez Catalán *et al.*, 2007; Dias *et al.*, 2006; 2013; 2016).

A primeira fase (D_1) marca o principal evento de colisão oblíqua da Laurússia com a Gondwana, ao qual tem sido atribuída uma idade Devónica, ca. 360 Ma (Dallmeyer *et al.*, 1997; Ábalos *et al.*, 2002). Na parte norte da ZCI e nos terrenos

alóctones e parautóctones da ZGTM, a D_1 foi responsável pelo desenvolvimento de dobras vergentes para NE ou para E em oposição ao que acontece no sector meridional, onde as dobras D_1 possuem, em geral, plano axial subvertical ou muito inclinado, levando Díez Balda *et al.* (1990) a designar a porção norte da ZCI por Domínio das Dobras Deitadas e o sector sul por Domínio das Dobras Verticais (Fig. II.6).

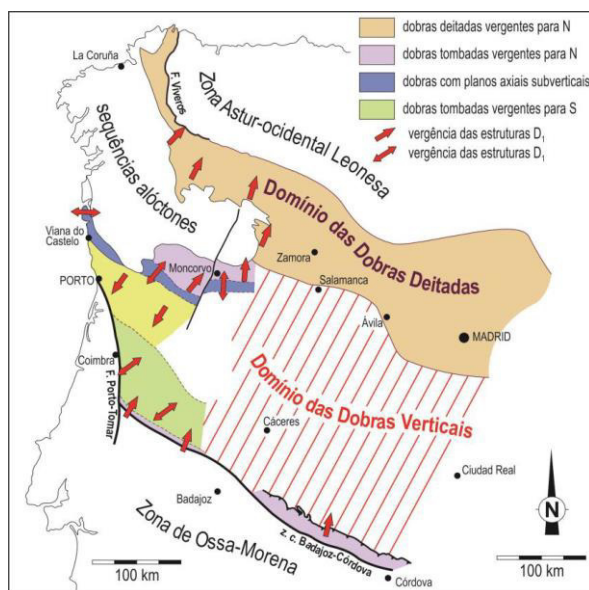


Figura II.6: Principais domínios estruturais da ZCI: As setas a vermelho representam as vergências das estruturas D_1 (extraído de Dias *et al.*, 2006; 2013 e referências inclusas).

De uma forma geral, as dobras D_1 são acompanhadas pelo desenvolvimento de uma xistosidade de plano axial (S_1), muito penetrativa, com direcção dominante NW-SE, que, nas proximidades de grandes acidentes tectónicos, pode sofrer variações.

A segunda e terceira fases de deformação variscas (D_2 e D_3) têm um carácter bastante mais heterogéneo. A D_2 afecta principalmente sequências metamórficas de grau médio a alto e está relacionada com zonas de cisalhamento sub-horizontais, enquanto a deformação D_3 se concentra em importantes corredores de cisalhamento transcorrentes, sub-verticais, direitos ou esquerdos, como é o caso das zonas de cisalhamento Porto-Tomar; Douro-Beira e Juzbado-Penalva do Castelo (Fig. II.5) (e.g. Burg *et al.*, 1981; Iglesias & Ribeiro, 1981; Reavy, 1987; Díez Balda *et al.*, 1990; Valle Aguado, 1992; Dias, 1994; Valle Aguado *et al.*, 2005; Dias *et al.*, 2013; 2016).

A idade da última fase de deformação dúctil (D_3) está razoavelmente bem constrangida através de datações de zircões e monazites pelo método U-Pb obtidas em intrusões graníticas sin- D_3 que ocorrem nestes terrenos (≈ 315 -300 Ma) (e.g. Almeida

et al., 1998; Fernandez-Suarez *et al.*, 2000; Valle Aguado *et al.*, 2005; Teixeira, 2008; Azevedo *et al.*, 2006; 2013; Costa *et al.*, 2014 e referências inclusas).

Por fim, já em regime frágil, a ZCI foi intensamente afectada por uma tectónica de fractura tardia, que deu origem a várias famílias de falhas sub-verticais com orientações NNW-SSE a NNE-SSW e ENE-WSW a ESE-WNW (e.g. Arthaud & Matte, 1975; Ribeiro *et al.*, 1979; Marques *et al.*, 2002).

Metamorfismo Regional

As evidências estruturais e petrográficas sugerem que, ao longo da D₁, o metamorfismo regional varisco se desenvolveu em condições prógradas num regime de pressão intermédia (tipo Barroviano). O clímax metamórfico terá sido atingido no final da D₁, início da D₂. A este episódio ter-se-á seguido um evento de descompressão a alta temperatura, relacionado com as estruturas extensionais da segunda fase (D₂). Durante a tectónica transcorrente D₃, as rochas terão seguido uma evolução retrógrada heterogénea, pautada pelo arrefecimento num regime de baixa pressão, embora se possam ter mantido condições de alta temperatura em profundidade devido aos elevados gradientes térmicos herdados do evento anterior e à intrusão de abundantes volumes de magmas graníticos (e.g. Valle Aguado, 1992; Escuder Viruete *et al.*, 1994a-b; 2000; 2004; Dallmeyer *et al.* 1997; Ábalos *et al.*, 2002; Valle Aguado *et al.*, 2005; Esteves *et al.*, 2006; Dias da Silva, 2013).

O modelo tectono-metamórfico acima descrito não colhe uma aceitação unânime por parte da comunidade científica, havendo muitos autores que defendem que o metamorfismo regional varisco ocorreu em condições de baixa pressão (tipo Abukuma) nas fases iniciais de deformação varisca (D₁ e D₂) e que o pico térmico só foi atingido durante a D₃, estando estreitamente relacionado com o plutonismo granítico (e.g. Oen, 1970; Godinho, 1974; 1980; Reavy, 1987).

Cabe salientar, por último, que a implantação de corpos batolíticos de granitóides tardi-, tardi-pós e pós-cinemáticos nos estádios terminais da Orogenia Varisca foi responsável pelo desenvolvimento de auréolas de metamorfismo de contacto sempre que os metassedimentos encaixantes apresentam baixo grau metamórfico, obliterando, em muitos casos, os “fabrics” metamórficos prévios.

Plutonismo granítico Varisco

A ZCI é o segmento da Cadeia Varisca Ibérica onde os granitóides de idade varisca ocorrem em maior extensão e apresentam maior diversidade tipológica. Com

base nas relações de campo, petrografia, geoquímica, idade de intrusão e profundidade de instalação, foram propostos diversos esquemas para classificar as intrusões graníticas da ZCI (e.g. Schermerhorn, 1956; Capdevila & Floor, 1970; Oen, 1970; Capdevila *et al.*, 1973; Ferreira *et al.*, 1987; Dias, 2001, Neiva & Gomes, 2001, Azevedo & Valle Aguado, 2006; 2013 e referências inclusas).

De acordo com Ferreira *et al.* (1987), a instalação da maior parte dos granitóides variscos está predominantemente relacionada com a terceira fase de deformação (D_3), o que levou estes autores a agrupá-los em duas categorias principais: (a) os granitóides sin- D_3 e (b) os granitóides tardi-pós- D_3 , cuja distribuição na região centro-norte de Portugal se ilustra na Figura II.7.

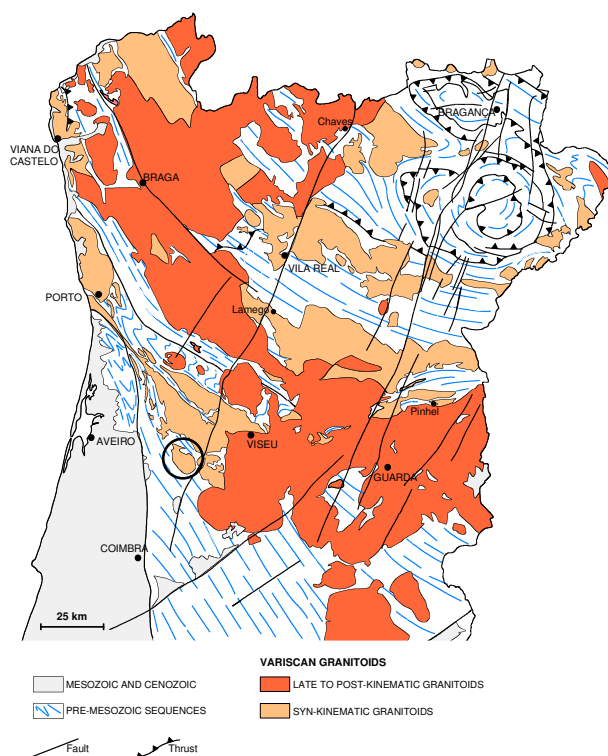


Figura II.7: Distribuição dos granitóides sin- D_3 e tardi-pós- D_3 na Zona Centro Ibérica, extraído de Azevedo & Valle Aguado (2006). O círculo preto assinala a localização da área estudada.

O primeiro grupo compreende a maioria das intrusões de granitos peraluminosos de duas micas e, embora com menor representação, alguns corpos de granodioritos e granitos biotíticos precoces. O segundo grupo abrange complexos intrusivos não deformados cuja instalação foi tardia ou posterior à D_3 e inclui predominantemente granitóides da série granodioritos-granitos biotíticos, com os quais frequentemente se associam pequenas ocorrências de rochas ígneas máficas e intermédias.

Admite-se actualmente que os granitos de duas micas sin-D₃ correspondem a granitos tipo-S, gerados por anatexia da parte média da crosta continental durante o clímax do metamorfismo regional (e.g. Capdevila *et al.*, 1973; Godinho, 1980; Neiva & Gomes, 2001; Beetsma, 1995; Azevedo e Valle Aguado, 2006; 2013; Teixeira, 2008; Costa *et al.*, 2014).

Em contrapartida, os granodioritos e granitos biotíticos sin-D₃ e os granitóides tardi-pós-D₃ apresentam características transicionais I-S e poderão ter derivado da fusão parcial de materiais da crosta inferior (Villaseca *et al.*, 1998) ou da hibridização entre magmas provenientes do manto e fundidos anatócticos crustais (e.g. Dias & Leterrier, 1994; Beetsma, 1995; Silva, 1995; Azevedo & Nolan, 1998, Castro *et al.*, 1999; Dias, 2001; Neiva & Gomes, 2001; Dias *et al.*, 2002; Gomes & Neiva, 2005; Azevedo & Valle Aguado, 2006; 2013).

II.4. A região do Caramulo

O trabalho que aqui se apresenta incidiu num conjunto de amostras de águas superficiais e sedimentos colhidas na vertente ocidental da Serra do Caramulo, numa área essencialmente granítica (Fig. II.8). As rochas graníticas drenadas por estas linhas de água fazem parte de uma intrusão, com forma grosseiramente elíptica e uma área de cerca de 65 km², designada na literatura por plutonito do Caramulo (Fig. II.8). Godinho (1980) estudou pormenorizadamente este corpo intrusivo, descrevendo-o como um maciço zonado sin-D₃ composto por quatro fácies principais: o granito do Caramulo, o granito de Paredes, o granito de Almijofa e o granito de Macieira de Alcoba (Fig. II.8).

O granito do Caramulo ocorre na parte mais interna do maciço e em duas pequenas manchas irregulares no bordo sul e sudoeste da intrusão. É um granito homogéneo de grão fino a médio, não porfiróide, moscovítico-biotítico, contendo, por vezes, escassos megacristais de feldspato potássico, cujas dimensões não ultrapassam os 2 cm.

O granito de Paredes aflora apenas no extremo nordeste do plutonito, enquanto o de Almijofa forma uma orla quase contínua, de largura variável, ao longo da bordadura este, sul e oeste. São semelhantes entre si, distinguindo-se da fácies central pela sua granularidade tendencialmente mais grosseira e carácter porfiróide mais vincado. Os megacristais de feldspato potássico possuem, com frequência, tamanhos superiores a

2 cm e os filões pegmatíticos, aplíticos, aplito-pegmatíticos e de quartzo são abundantes.

O granito de Macieira de Alcoba ocupa o sector noroeste do maciço. Apresenta granularidade idêntica à dos granitos de Paredes e Almijofa, embora seja praticamente desprovido de megacristais de feldspato potássico. Possui maiores proporções de moscovite e mostra sinais de deformação mais intensos. Tal como as restantes unidades periféricas, este granito é cortado por numerosos corpos de pegmatitos, aplitos, aplito-pegmatitos e por veios e filões de quartzo.

Além destas unidades, Godinho (1980) refere ainda a ocorrência de vários pequenos corpos de granitos de grão fino a médio, porfiróides e não porfiróides disseminados no seio da massa principal (Fig. II.8).

Do ponto de vista mineralógico, os granitóides apresentam uma composição notavelmente constante: quartzo, feldspato potássico, plagioclase (albitea andesina sódica), biotite, moscovite, apatite e zircão (Godinho, 1980).

No seu conjunto, o plutonito do Caramulo intruiu o flanco sudoeste de um importante antiforma de terceira fase com orientação NW-SE, que se estende desde as proximidades do Porto até Tondela, conhecido na bibliografia por antiforma Porto-Viseu (e.g. Godinho, 1974; 1980; Valle Aguado *et al.*, 2005; Azevedo & Valle Aguado, 2006; 2013). Os metassedimentos encaixantes pertencem maioritariamente ao Grupo das Beiras do CXG, havendo, contudo, uma estreita faixa de quartzitos e xistos negros na porção setentrional da área (Serra da Urgueira – Destriz), com idade ordovícica provável (Fig. II.5; Godinho, 1974).

Godinho (1974; 1980) identificou quatro zonas metamórficas principais no encaixante metassedimentar: zona da clorite; zona da biotite; zona da estauroilite + andaluzite e zona da silimanite + moscovite, dispostas simetricamente em relação ao eixo do antiforma Porto-Viseu. Enquanto o padrão de zonalidade metamórfica da área foi interpretado por Oen (1970) e Godinho (1974; 1980) como o resultado de um evento de plutonometamorfismo sin-D₃ relacionado com a intrusão de magmas graníticos no núcleo do antiforma Porto-Viseu (Maciço de Junqueira; Fig II.5), outros investigadores propõem que as paragénese metamórficas de médio e alto grau se formaram mais precocemente durante a fase de engrossamento crustal (D₁) e de descompressão a alta temperatura (D₂), tendo sido dobradas e verticalizadas na última fase de deformação (D₃) (e.g. Valle Aguado, 1992; Valle Aguado *et al.*, 2005; Esteves *et al.*, 2006).

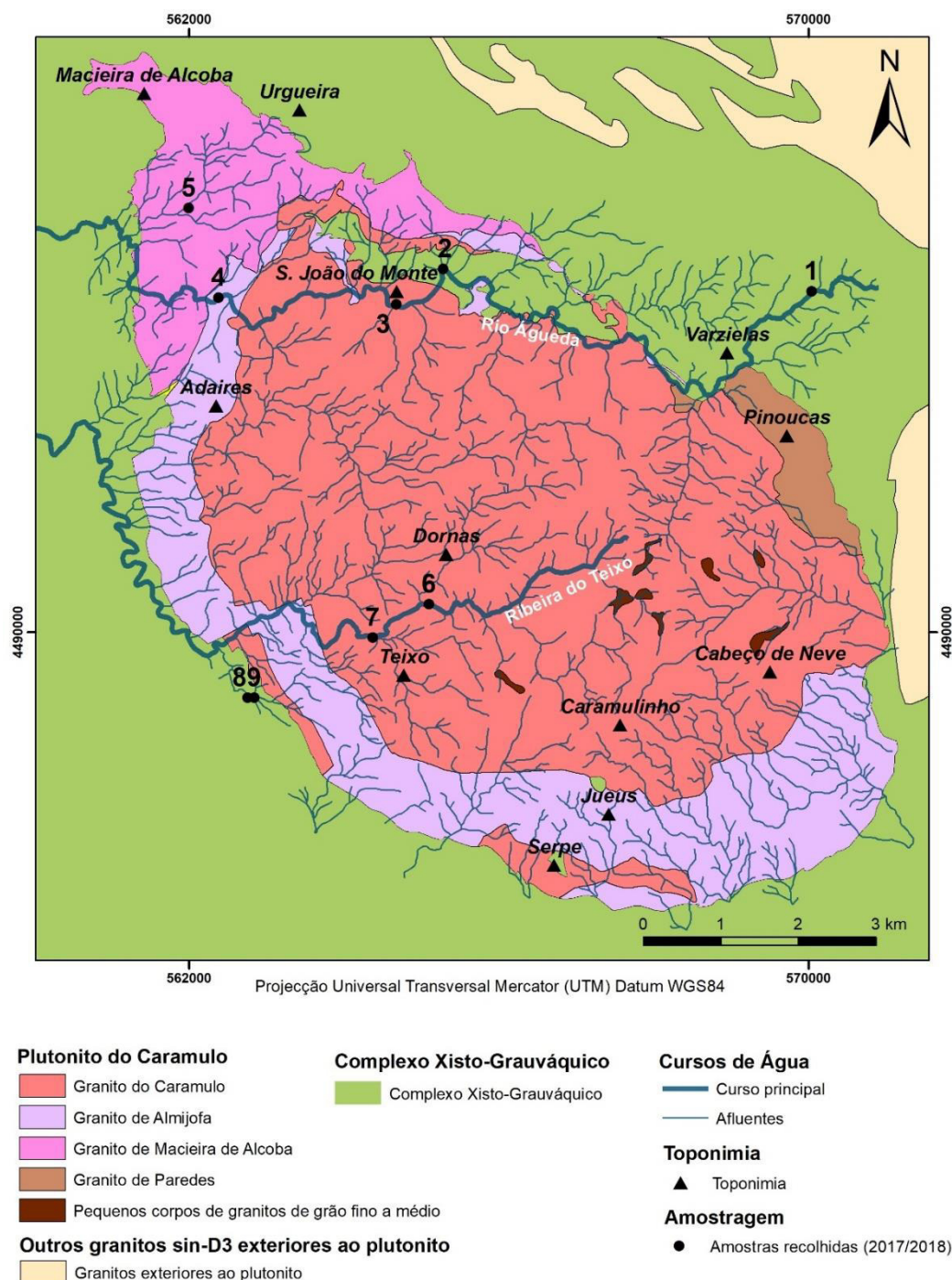


Figura II.8: Mapa geológico simplificado do plutonito do Caramulo (adaptado de Godinho, 1980), mostrando a rede de drenagem e a localização dos pontos de amostragem.

II.5. Trabalhos prévios

O primeiro mapa geológico da região do Caramulo, à escala 1:50000 (Folha 16-B - Águeda) foi elaborado por Ávila Martins (1962). Na década de 70, as rochas ígneas

e metamórficas deste sector foram objecto duma investigação aprofundada por Oen, com base na qual o autor formulou um modelo para a evolução tectono-térmica deste segmento da cadeia Varisca Ibérica (Oen, 1970).

Como foi referido nas secções anteriores, Godinho (1974) efectuou um estudo pormenorizado sobre as formações metassedimentares da “faixa plutonometamórfica” que constitui o flanco sudoeste do antiforma Porto-Viseu, devendo-se também a este autor a caracterização petrográfica, mineralógica e geoquímica minuciosa das diferentes unidades que integram o plutonito do Caramulo (Godinho, 1980).

Medina (1996) descreveu detalhadamente a litoestratigrafia do CXG na região do Caramulo-Buçaco, associando a deposição desta sequência a um ambiente de plataforma siliciclástica (Medina, 1996; Rodríguez Alonso *et al.*, 2004) e foi também co-autor de uma publicação onde se apresenta uma isócrona Rb-Sr (rocha total) de 326 ± 12 Ma para o granito do Caramulo, interpretada como a idade de cristalização do plutonito (Tassinari *et al.*, 1996).

Para além dos trabalhos especificamente relacionados com o plutonito do Caramulo e seu encaixante metamórfico, são de mencionar ainda algumas publicações em que descreve o antiforma Porto-Viseu e se caracterizam as intrusões graníticas sin- e tardi-pós-D₃ que afloram em áreas limítrofes (e.g. Oen, 1970; Valle Aguado, 1992; Valle Aguado *et al.*, 2005; 2017; Azevedo & Valle Aguado, 2006; 2013; Esteves *et al.*, 2006; Ferreira *et al.*, 2010).

Capítulo III – Materiais e Métodos

Neste capítulo, descrevem-se os materiais e métodos usados na presente investigação. Por uma questão de metodologia, subdividiu-se o capítulo em três partes: (a) amostragem de águas e sedimentos; (b) tratamento e análise das amostras de água e (c) tratamento e análise das amostras de sedimentos.

III.1. Amostragem de águas e sedimentos

A amostragem de águas superficiais e de sedimentos de linhas de água foi realizada em duas campanhas campo: a primeira decorreu em Novembro de 2017 (época seca) e a segunda em Abril de 2018 (época chuvosa). Em ambas as campanhas, recolheram-se amostras em nove pontos de amostragem, distribuídos ao longo de dois cursos de água principais e seus afluentes: o Rio Águeda e a Ribeira do Teixeira (Fig. II.8). A distribuição das amostras foi pré-seleccionada com os objectivos de amostrar os principais cursos de água que drenam o Maciço do Caramulo e abranger as diferentes fácies divisoras do plutonito, contudo houve uma limitação devido aos difíceis acessos apresentados em alguns locais. Para além das amostras de água superficial, colheu-se também uma amostra de água da chuva e analisaram-se duas águas minerais engarrafadas (Caramulo e Serrana).

As amostras de água para análise hidroquímica (aniões e catiões) foram recolhidas para tubos de 50 ml com uma seringa previamente lavada à qual se ajustou uma unidade de filtração *Millipore*[®], com um filtro de nitrocelulose de porosidade 0,45 µm (Fig. III.1a-b-c). Já no caso das amostras para análise isotópica, as águas foram colhidas em garrafas de teflon de 1L, previamente descontaminadas, usando o mesmo procedimento. Durante a colheita, teve-se o cuidado de rejeitar as primeiras tomas de água e de encher os recipientes até ao topo para evitar a entrada de ar.

As amostras de sedimentos de linha de água foram recolhidas para sacos de plástico, com o auxílio de uma pá. Após cada colheita, etiquetaram-se tanto os recipientes de água como os sacos com sedimentos com a referência da amostra.

III.2 Tratamento e análise das amostras de água

O tratamento e análise das amostras de águas envolveu as seguintes fases: (1) medição dos parâmetros físico-químicos em campo; (2) determinação do ião

bicarbonato por titulação no campo; (3) determinação das concentrações das espécies catiónicas por ICP-MS; (4) determinação das concentrações das espécies aniónicas por Cromatografia Iónica; (5) preparação química das amostras para análise isotópica e (6) determinação das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por TIMS.

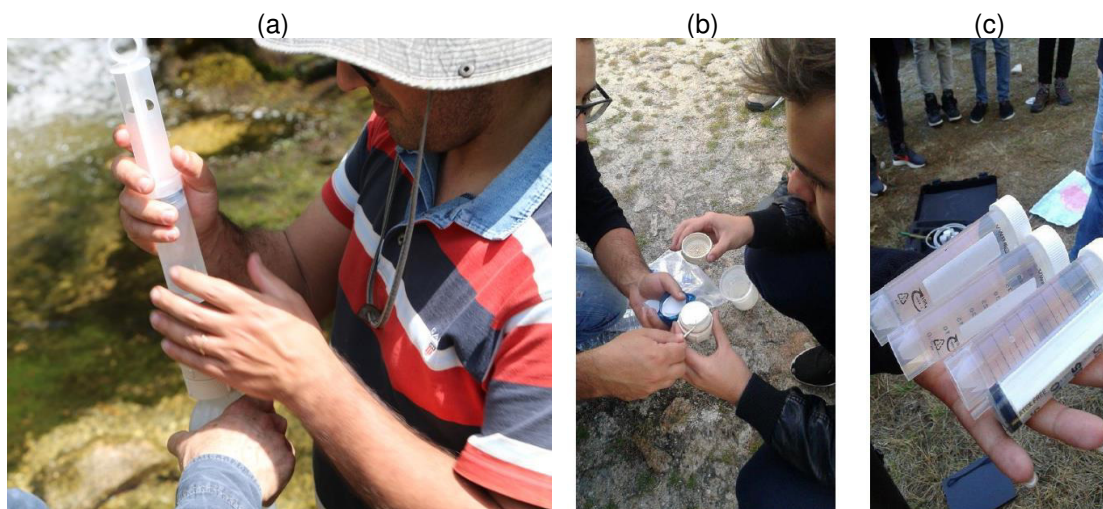


Figura III.1: (a) Colheita e filtração de águas com seringa; (b) Unidade móvel de filtração *Millipore®*; (c) Tubos de colheita de águas.

III.2.1. Medição dos parâmetros físico-químicos

Os valores dos parâmetros físico-químicos pH, temperatura, condutividade eléctrica, total de sólidos dissolvidos (TDS) e potencial de oxidação-redução (ORP) foram medidos no campo com um equipamento digital e portátil, de marca *HANNA Instruments® HI9828* (Fig. III.2) e anotados no livro de campo.



Figura III.2: Medidor multiparamétrico dos parâmetros físico-químicos.

III.2.2. Determinação do anião HCO_3^-

A alcalinidade também foi medida no campo, através de titulação. Para o efeito, usou-se uma pipeta de 1 ml e adicionou-se, gota a gota, ácido sulfúrico (H_2SO_4) com uma concentração de 0,16 N a um volume de 50 ml de amostra de água até o pH da solução atingir 4,4. A quantidade de H_2SO_4 gasta permitiu obter o valor da concentração de bicarbonato (HCO_3^-) através da seguinte expressão:

$$\text{Bicarbonatos} = \frac{(61017 \times \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ gasto (ml)} \times 0,16 \times 1,01)}{50 \text{ (ml)}}$$

III.2.3. Conversão dos valores de ORP em Eh (SHE)

Os valores do potencial de oxidação-redução (ORP) obtidos no campo (através da diferença de potencial entre um eléctrodo de platina e uma solução de cloreto de potássio) foram convertidos em valores de Eh (referido ao eléctrodo padrão de hidrogénio) recorrendo à seguinte fórmula:

$$Eh_{(SHE)} = ORP \text{ medido} + Eh \text{ (tabelado de acordo com } T \text{ e electrólito)}$$

Indicam-se na Tabela III.1, os valores tabelados de Eh para o eléctrodo de referência usado em função da temperatura para uma solução de cloreto de potássio 3.5 M (Nordstrom & Wilde, 2005).

Tabela III.1: Valores de Eh tabelado em função da temperatura para uma solução de cloreto de potássio 3.5M

T °C	Eh tabelado (mV)
10	215
15	212
20	208
25	205
30	201
35	197
40	193

III.2.4. Análise de catiões por ICP-MS

A determinação dos teores dos principais catiões e dos elementos traço foi efectuada por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro com recurso a um equipamento da marca *Agilent Technologies 7700 Series* (Fig. III.3). Neste tipo de

análise, as amostras de água são injectadas directamente no equipamento, após terem sido previamente filtradas e acidificadas com ácido nítrico (HNO_3).

II.2.5. Análise de aniões por Cromatografia Iónica

A análise dos aniões nas amostras de águas (filtradas e não acidificadas) foi realizada por cromatografia líquida de troca iónica, usando um cromatógrafo da marca *Dionex*, modelo *2000S*, instalado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Fig. III.4). O sistema inclui uma coluna de pré-separação, um supressor regenerador aniónico, uma coluna de retenção catiónica *Dionex AS4-SC* e um detector condutivimétrico. Como eluente, usou-se uma solução aquosa de Na_2CO_3 / NaHCO_3 , com um fluxo de 2,0 ml/min. A solução a analisar foi injectada num *loop* de 200 μl com uma seringa.



Figura III.3: Espectrómetro de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).



Figura III.4: Cromatógrafo iónico.

III.2.6. Preparação química das amostras para análise isotópica

A preparação química das amostras de água para determinação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por Espectrometria de Massa de Ionização Térmica (TIMS) foi realizada na sala limpa do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA), onde a qualidade do ar é controlada, para evitar contaminações. Também, para o mesmo efeito, todo o material usado e manipulado no laboratório foi previamente descontaminado com HNO_3 50 % e água *Milli-Q* ultra-pura (resistividade 18,2 Ωs) e, nalguns casos, através de fervura em água ou ácido a 250 °C. Nas diferentes fases do trabalho, utilizaram-se apenas ácidos purificados por bi-distilação e água de elevada qualidade (18,2 M Ω cm) purificada através de um sistema *Milli-Q Element* (Millipore).

III.2.6.1. Ataque químico

As amostras de água para análise isotópica foram previamente filtradas e acidificadas a 2 % com ácido nítrico (HNO_3) para garantir que não houvesse perda de componentes sob a forma de precipitados.

O procedimento de concentração e ataque químico iniciou-se com a transferência das amostras de água para recipientes *savillex* que foram colocados numa placa de aquecimento a 150 °C até as amostras evaporarem. Quando as amostras estavam praticamente secas, adicionaram-se 1 ml de ácido fluorídrico (HF) e 0,5 ml de ácido nítrico (HNO_3), vedaram-se os recipientes e deixaram-se os ácidos actuar cerca de 1 h. Findo esse tempo, retiraram-se as tampas e evaporaram-se as soluções.

III.2.6.2. Cromatografia iónica

A extracção do Sr em colunas de cromatografia iónica é uma das etapas críticas do processo de preparação química das amostras. No LGI-UA, o Sr foi extraído das amostras de água através da passagem por colunas preenchidas com resina *Sr Resin SR-B10-S* (Fig. III.5a), usando como eluente HNO_3 7 M.

Como se ilustra na Tabela III.2, o procedimento de separação por cromatografia iónica envolve as seguintes etapas: (a) limpeza e condicionamento das colunas; (b) deposição das amostras; (c) extracção dos elementos indesejados; (d) recolha de Sr e (e) novo ciclo de limpeza.

A pré-lavagem das colunas foi feita através da adição de HCl 6 M e de água ultrapura *Milli-Q*, após o que se procedeu ao seu condicionamento com 1 ml HNO_3 7 M (Tabela III.2).

Seguiu-se a deposição das amostras que foram previamente dissolvidas em 0.5-1 ml HNO_3 7 M e a adição de quantidades pré-estabelecidas de eluente (Tabela III.2). O Sr foi então recolhido para copos *savillex* devidamente identificados, que foram colocados numa manta de aquecimento a cerca de 150 °C até evaporarem completamente (Fig. III.5b). O procedimento terminou com a limpeza das colunas, que se encheram duas vezes consecutivas com HCl 6 M e água ultrapura *Milli-Q* (Tabela III.2).

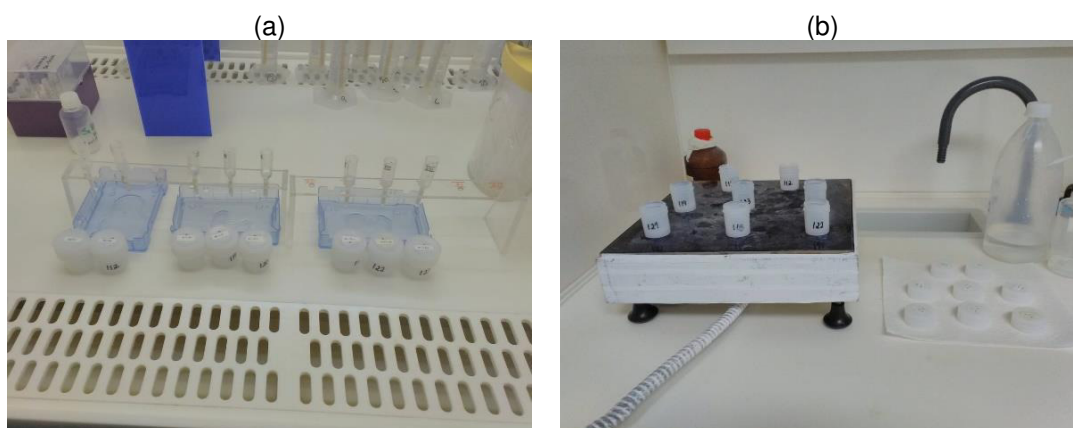


Figura III.5: (a) Colunas preenchidas com *Sr Resin SR-B10-S* para extracção do Sr; (b) Copos *savillex* com o Sr recolhido sobre a placa de aquecimento.

Tabela III.2: Etapas para a recolha de Sr, adaptado de Smet *et al.* (2010) e implementado no LGI-UA a partir de Janeiro de 2017.

Etapas para a recolha Sr nas colunas primárias		
Encher e desprezar	3 ml HCl 6 M	Pré-lavagem das colunas
Encher e desprezar	H ₂ O Milli Q	
Adicionar	1 ml HNO ₃ 7 M	Condicionamento
Dissolver / depositar amostra	0.5-1ml HNO ₃ 7 M	
Adicionar e desprezar	0.1 ml HNO ₃ 7 M	
Adicionar e desprezar	0.1 ml HNO ₃ 7 M	
Adicionar e desprezar	3 ml HNO ₃ 7 M	
Adicionar e recolher Sr	3 ml H₂O Milli-Q	Recolha de Sr
Encher e desprezar	3 ml HCl 6 M	Limpeza Final
Encher e desprezar	3 ml H ₂ O Milli Q	
Encher e desprezar	3 ml HCl 6 M	
Encher	3 ml H ₂ O Milli Q	

III.2.6.3. Determinação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por TIMS

O procedimento usado na determinação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por espectrometria de massa de ionização térmica (TIMS) em amostras de água é idêntico ao utilizado para sedimentos, pelo que será descrito na secção III.3.10.

III.3 Tratamento e análise das amostras de sedimentos

O tratamento e análise das amostras de sedimentos envolveu as seguintes etapas: (a) preparação física das amostras de sedimentos; (b) crivagem; (c) determinação do teor em matéria orgânica; (d) determinação da perda ao rubro; (e) preparação de pastilhas prensadas; (f) preparação de pastilhas fundidas; (g) Fluorescência de raios X; (h) Difracção de raios X; (i) preparação das amostras para análise isotópica e (j) determinação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por TIMS.

III.3.1. Preparação física das amostras de sedimentos

A preparação física das amostras de sedimentos foi efectuada no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e compreendeu as seguintes etapas:

1. Secagem dos sedimentos;
2. Desagregação, homogeneização e quarteamento;
3. Obtenção da fracção inferior a 2 mm;
4. Homogeneização e quarteamento
5. Moagem do material obtido na etapa anterior a uma granulometria inferior a 200 *mesh* no moinho de anéis de ágata.

O primeiro passo consistiu em colocar as amostras de sedimentos em tabuleiros (devidamente etiquetados com as referências das amostras) e introduzir os tabuleiros numa estufa a 40 °C. Depois de secas, as amostras foram desagregadas, homogeneizadas e quarteadas sobre uma folha de papel de cenário. Reservou-se uma parte da amostra e passou-se outra parte por um peneiro inox de malha 2 mm.

A fracção inferior a 2 mm recolhida na etapa anterior foi novamente homogeneizada e quarteada. Desta fracção, extraiu-se uma sub-amostra com cerca de 120g para ser pulverizada num moinho de anéis de ágata, armazenando o restante material em copos ou sacos de plástico selados.

Introduziu-se, em seguida, a sub-amostra de 120 g no moinho de anéis de ágata, tendo o cuidado de a distribuir da forma mais uniforme possível entre os anéis do moinho. Tapou-se o moinho com a respectiva tampa, colocou-se todo o conjunto num

agitador mecânico *TEMA* e agitou-se até a amostra adquirir uma granulometria inferior a 200 mesh. O pó obtido foi então retirado da panela com a ajuda de um pincel para uma folha de papel, pesado e introduzido dentro de um frasco devidamente referenciado. Entre cada moagem, o moinho de ágata foi lavado em água corrente, passado por papel embebido em álcool e seco com ar comprimido.

III.3.2. Crivagem

A crivagem incidiu sobre a fracção de amostra seca que não foi passada pelo peneiro de 2 mm na etapa anterior. Iniciou-se com a pesagem da amostra, que foi depois introduzida numa bateria de peneiros de inox com malhas de 2 mm, 1 mm, 500 μm , 250 μm , 125 μm e 63 μm e agitada num vibrador durante cerca de 10 minutos. Após agitação, pesaram-se as fracções retidas em cada malha, o que permitiu fazer a classificação granulométrica dos sedimentos. A fracção inferior a 63 μm foi reservada para análise mineralógica.

III.3.3. Determinação do teor em matéria orgânica (MO)

Na determinação do teor em matéria orgânica (MO) usou-se um método semi-quantitativo por perda ao rubro (Shumacher, 2002). Antes de iniciar o protocolo, seleccionaram-se aleatoriamente 3 amostras para realização de réplicas (aproximadamente 10 % do número total de amostras). Seguiu-se a pesagem dos cadinhos e anotação das respectivas massas. Adicionaram-se então cerca de 5-10 g de amostra a cada cadinho, introduziram-se os cadinhos na estufa a 105 °C durante aproximadamente 24 h e, depois de arrefecidos num exsiccador, registaram-se as massas do cadinho + amostra seca. Seguidamente, inseriram-se os cadinhos numa mufla a 430 °C durante 16 h e, após arrefecimento num exsiccador, pesaram-se na mesma balança analítica.

A partir dos dados obtidos, calcularam-se as massas da amostra seca e da cinza e determinou-se o teor em matéria orgânica (MO) através da seguinte expressão:

$$MO = \frac{[(\text{Massa amostra seca } (105\text{ }^{\circ}\text{C})) - (\text{Massa cinza } (430\text{ }^{\circ}\text{C}))]}{\text{Massa amostra seca } (105\text{ }^{\circ}\text{C})} * 100$$

III.3.4. Determinação da perda ao rubro (PR)

A determinação da perda ao rubro (PR) consiste em quantificar o teor em voláteis (e.g. H_2O , CO_2) presentes na estrutura cristalina dos minerais, que só são libertados por aquecimento a alta temperatura. O valor de PR é expresso em percentagens ponderais

e obtém-se a partir da diferença de peso entre a amostra seca a 110 °C e a amostra calcinada:

$$PR = \frac{(p_2 - p_1) - (p_3 - p_1)}{p_2 - p_1} \times 100$$

em que p_1 é o peso do cadinho; p_2 , o peso da amostra seca + cadinho e p_3 , o peso da amostra calcinada + cadinho.

Para calcular a perda ao rubro, procedeu-se da seguinte maneira:

1. Pesou-se um cadinho de porcelana numa balança analítica (Fig. III.6a);
2. Adicionou-se 1,5 g de amostra moída (previamente seca a 110 °C) ao cadinho de porcelana;
3. Colocou-se o cadinho com a amostra na mufla à temperatura de 1000 °C durante 3 horas (Fig. III.6b);
4. Desligou-se a mufla e esperou-se que esta arrefecesse até aos 100 °C;
5. Retirou-se o cadinho da mufla e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente num exsiccador;
6. Pesou-se novamente o conjunto (cadinho + pó);
7. Calculou-se a perda ao rubro

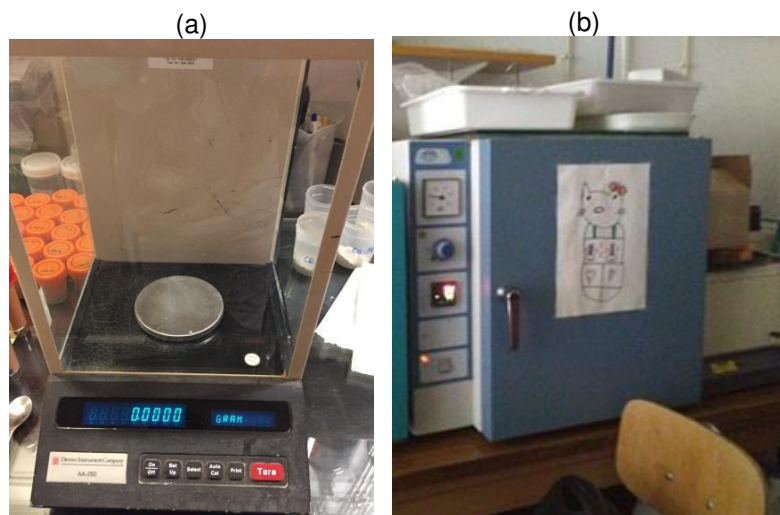


Figura III.6: (a) Balança analítica usada na determinação da perda ao rubro; (b) Mufla usada na determinação da perda ao rubro.

III.3.5. Preparação de pastilhas prensadas

O procedimento usado na confecção de pastilhas prensadas incluiu os seguintes passos:

1. Pesagem de cerca de 10 g de amostra moída previamente seca a 110 °C para um recipiente de plástico;
2. Adição de 5 a 6 gotas de um álcool aglutinante (*Moviol* a 2 %);
3. Homogeneização da mistura com uma vareta de vidro;
4. Introdução da amostra num molde standardizado;
5. Introdução do molde numa prensa hidráulica, onde se aplicou uma força correspondente a 15 t durante 60 segundos (Fig. III.7a);
6. Alívio gradual da pressão, remoção da pastilha do molde e secagem (Fig. III.7b-c);

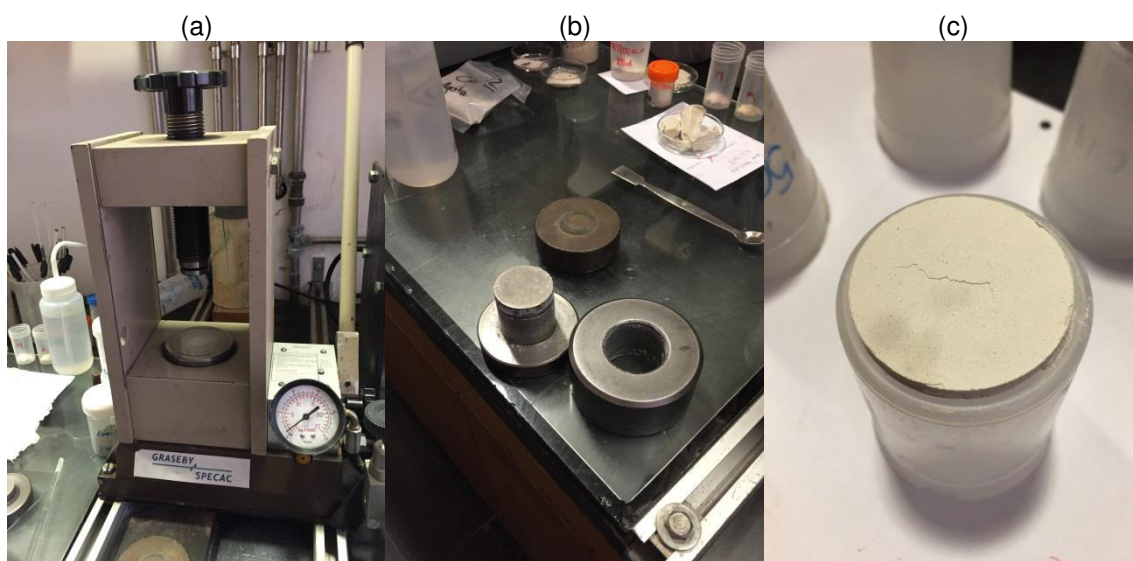


Figura III.7: (a) Prensa usada na preparação de pastilhas prensadas; (b) Molde com a pastilha prensada; (c) Aspecto final de uma pastilha prensada.

No final, a pastilha obtida foi identificada com a referência da amostra, tendo o cuidado de pôr a etiqueta na face oposta à que iria ser analisada. Antes de preparar cada nova pastilha, a prensa foi cuidadosamente limpa para evitar contaminações em ferro.

III.3.6. Preparação de pastilhas fundidas

A preparação de pastilhas fundidas iniciou-se com a pesagem de 1 g de amostra de sedimento moído e seco para um cadinho de platina. Em seguida, adicionaram-se à amostra 9 g de fundente *Spectromelt A12* (tetraborato de lítio + metaborato de lítio, na proporção de 63:34) e uma gota de brometo de lítio anidro para evitar que a pastilha ficasse agarrada ao molde. A mistura foi então homogeneizada

com o auxílio de uma vareta de vidro. A última etapa do procedimento consistiu em introduzir os cadinhos na peroladora *Perl'X3* durante 10 minutos a 1350 °C, após o que se deixaram arrefecer as pastilhas (Fig. III.8). No final, identificaram-se as pastilhas e lavaram-se os cadinhos de platina com ácido nítrico.

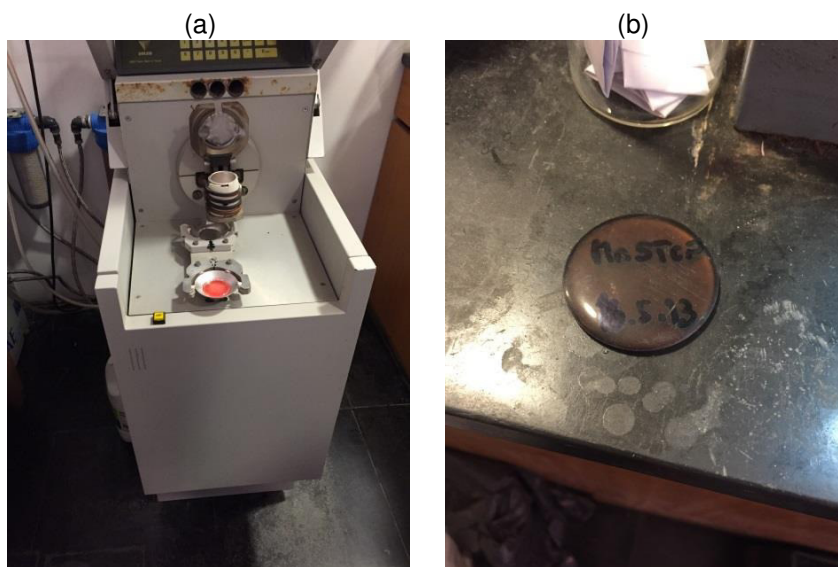


Figura III.8: (a) Peroladora com cadinho de platina; (b) Aspecto final de uma pastilha fundida.

III.3.7. Análises químicas por Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas por FRX foram realizadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, usando um espectrómetro *Panalytical*, modelo *Axios*, equipado com uma ampola de radiação primária de Rh. Os teores em elementos maiores foram determinados nas pastilhas fundidas, enquanto as concentrações em elementos traço foram analisadas nas pastilhas prensadas.

Quatro das amostras estudadas (CSED1; CSED2; CSED7 e CSED 9) foram também enviadas para os *Activation Laboratories* (Ontário, Canadá), onde foram analisadas usando o pacote analítico *4LITHORESEARCH*. Neste laboratório, os teores de elementos maiores foram determinados por ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*), enquanto as composições em elementos traço, incluindo os elementos de Terras Raras foram obtidas por ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).

III.3.8. Análises mineralógicas por Difrração de Raios-X (DRX)

As análises mineralógicas por DRX incidiram na fracção inferior a 63 µm e foram realizadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, num

espectrómetro *Phillips X'Pert Pro*, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), a uma intensidade de corrente de 20 mA e uma diferença de potencial de 40 kV, usando um intervalo de varrimento de $4 - 65^\circ$ ($2\theta^\circ$) e um tempo de contagem de 0,5 s por $0,02^\circ$ ($2\theta^\circ$).

III.3.9. Preparação química das amostras de sedimentos para análise isotópica

O protocolo de preparação química das amostras de sedimentos para análise isotópica envolveu três etapas principais: pesagem, dissolução da amostra e cromatografia iónica.

III.3.9.1 Pesagem

Antes de se iniciar a pesagem das amostras, foi necessário estimar a quantidade de amostra a pesar com base nos dados das suas composições oligoelementares. Nesta estimativa, é importante ter em conta que: (a) a amostra a inserir nas colunas de cromatografia iónica não pode pesar mais de 0,1 g, pois esta é a quantidade máxima de material que as colunas têm capacidade para processar; (b) a quantidade mínima de amostra a pesar deve, em princípio, permitir extrair pelo menos 1 μg do elemento de interesse.

Definida a quantidade de amostra a pesar, começou-se por pesar o recipiente *savillex* (com tampa). Em seguida, retirou-se o copo da balança e adicionou-se uma pequena quantidade de amostra ($\approx 0,06 \text{ g}$) com ajuda de uma espátula. Colocou-se novamente o recipiente (com tampa) na balança, tornou-se a pesar e registou-se o valor da massa (Fig. III.9).



Figura III.9: Balança de precisão e tabuleiro com os recipientes das amostras.

Durante a pesagem, teve-se o cuidado de envolver os copos com papel de alumínio para minimizar os efeitos da eletricidade estática sobre os minerais ferromagnesianos (Fig. III.9). Para além disso, limpou-se a espátula com álcool de cada

vez que foi utilizada e efectuaram-se as pesagens com a porta da balança fechada, evitando movimentos bruscos.

III.3.9.2 Ataque e digestão química

Após a pesagem, adicionaram-se a cada recipiente *savillex* 1 ml de HNO_3 e 2 ml de HF, com ajuda de uma proveta. Taparam-se os recipientes, removeu-se o papel de alumínio e colocaram-se as amostras na placa de aquecimento a $\approx 180^\circ\text{C}$ durante 3 dias.

Passados os 3 dias, abriram-se os recipientes *savillex* e colocaram-se as amostras novamente sobre a placa de aquecimento a $100\text{--}150^\circ\text{C}$ para evaporarem. Tendo verificado que a amostra CSED1 apresentava um halo castanho quando já estava quase seca, o que é indiciador da presença de matéria orgânica, sujeitou-se essa amostra a três ciclos de evaporação/dissolução com $100\ \mu\text{l}$ de peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Findo o processo de evaporação, armazenaram-se as amostras para cromatografia iónica.

III.3.9.3 Cromatografia iónica

O protocolo usado para extrair o Sr por cromatografia iónica das amostras de sedimentos foi idêntico ao descrito para as amostras de águas e está sumarizado na secção III.2.6.2 e na Tabela III.2. Depois da passagem das amostras pelas colunas de cromatografia iónica, os copos *savillex* contendo o Sr recolhido foram colocados numa manta de aquecimento a cerca de 150°C até evaporarem completamente.

III.3.10. Determinação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por TIMS

As razões isotópicas $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras de águas e sedimentos foram medidas num espectrómetro de massa de ionização térmica (TIMS) da marca VG modelo *Sector 54*, equipado com um sistema de detectores Faraday (composto por seis colectores móveis e um central fixo) e por um detector Daly (Fig. III.10).

III.3.10.1 Deposição da amostra

O Sr extraído das amostras de águas e de sedimentos foi depositado em filamentos centrais de Ta, após dissolução em $1\ \mu\text{l}$ de ácido fosfórico (H_3PO_4 1M). A dissolução com ácido fosfórico provoca o aumento de temperatura de volatilização do Sr, minimizando as potenciais interferências isobáricas do ^{87}Rb sobre o ^{87}Sr . Depois da

deposição, aplicou-se uma corrente eléctrica aos filamentos até ocorrer a evaporação total da solução e introduziram-se os filamentos no porta-amstras, que foi colocado no espectrómetro de massa (Fig. III.11a-b).



Figura III.10: Espectrómetro de massa de ionização térmica instalado no LGI-UA.

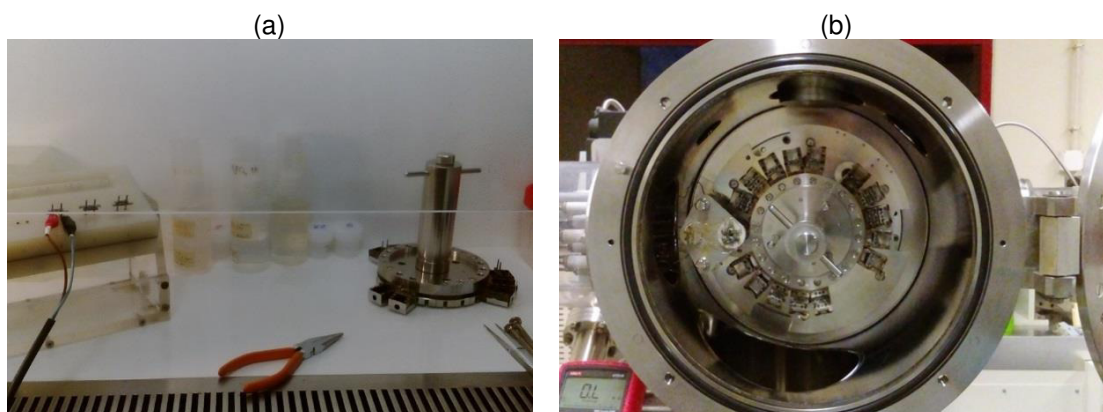


Figura III.11: (a) Equipamento para deposição de amostras e porta amostras; (b) Aspecto do porta-amstras do TIMS.

III.3.10.2 Medição das razões isotópicas

As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram medidas no modo dinâmico com quatro colectores Faraday, numa sequência de três ciclos, mantendo a intensidade do feixe de ^{88}Sr em 1.5-2 V durante 50 a 100 aquisições. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi corrigida segundo a lei de fracionamento exponencial para um valor de $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.1194$. Para aferir o rigor das análises, usou-se o padrão SRM 987, cuja análise regular deu um valor médio de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710253 \pm 17$ (limite de confiança: 95%; N=13). No período em que decorreram as análises, a precisão interna obtida foi inferior a 20 ppm (1 sigma).

Capítulo IV – Hidroquímica

Neste capítulo, apresentam-se as principais características físico-químicas das amostras de águas, procede-se à interpretação dos resultados obtidos recorrendo a diagramas de variação química e tentam identificar-se os processos geoquímicos de interacção água – rocha que ocorreram na região.

IV.1. Introdução

Como foi referido nos Capítulos II e III, a amostragem de águas superficiais incidiu em nove pontos de amostragem distribuídos ao longo de dois cursos de água principais e seus afluentes: o Rio Águeda e a Ribeira do Teixo (Fig. IV.1).

O rio Águeda nasce a NE de Varzielas, numa área constituída por metassedimentos do Complexo Xisto Grauváquico (CXG), tem uma grande parte do seu percurso no contacto entre o CXG e o granito do Caramulo e só depois atravessa o plutonito (fácies do Caramulo, Almijofa e Macieira de Alcoba) (Fig. IV.1). Em contraste, a Ribeira do Teixo nasce no interior do maciço granítico (granito do Caramulo) e circula através deste granito e do granito de Almijofa antes de cruzar o limite oeste da intrusão (Fig. IV.1).

Das duas campanhas de amostragem realizadas no âmbito do presente trabalho, a primeira decorreu em Novembro 2017, depois de um longo período de estiagem, estando os principais rios / ribeiras com caudais baixos e velocidades de escoamento muito reduzidas e grande parte dos seus tributários quase secos, enquanto a segunda foi efectuada em Abril de 2018, logo a seguir a uma época de precipitação elevada (Fig. IV.2 a-f)

Para além das amostras de água superficial, colheu-se também uma amostra de água da chuva e analisaram-se duas águas subterrâneas (águas minerais engarrafadas do Caramulo e Serrana).

A nascente da água do Caramulo está localizada em terrenos do CXG na freguesia de Varzielas, distrito de Viseu, enquanto a da água Serrana se situa também em formações do CXG, no Lugar de Cabril, freguesia de Agadão, concelho de Águeda, distrito de Aveiro. Nas análises das águas minerais usaram-se tomas de garrafas de 1,5L, compradas no supermercado, pertencentes aos seguintes lotes: água do

Caramulo: L22066831741 com validade até Setembro de 2019; água Serrana: L17160-0910 com validade até Junho de 2019.

Os procedimentos e técnicas analíticas usados na determinação dos parâmetros físico-químicos e na análise dos constituintes maiores e vestigiais nas águas estudadas foram descritos no Capítulo III.

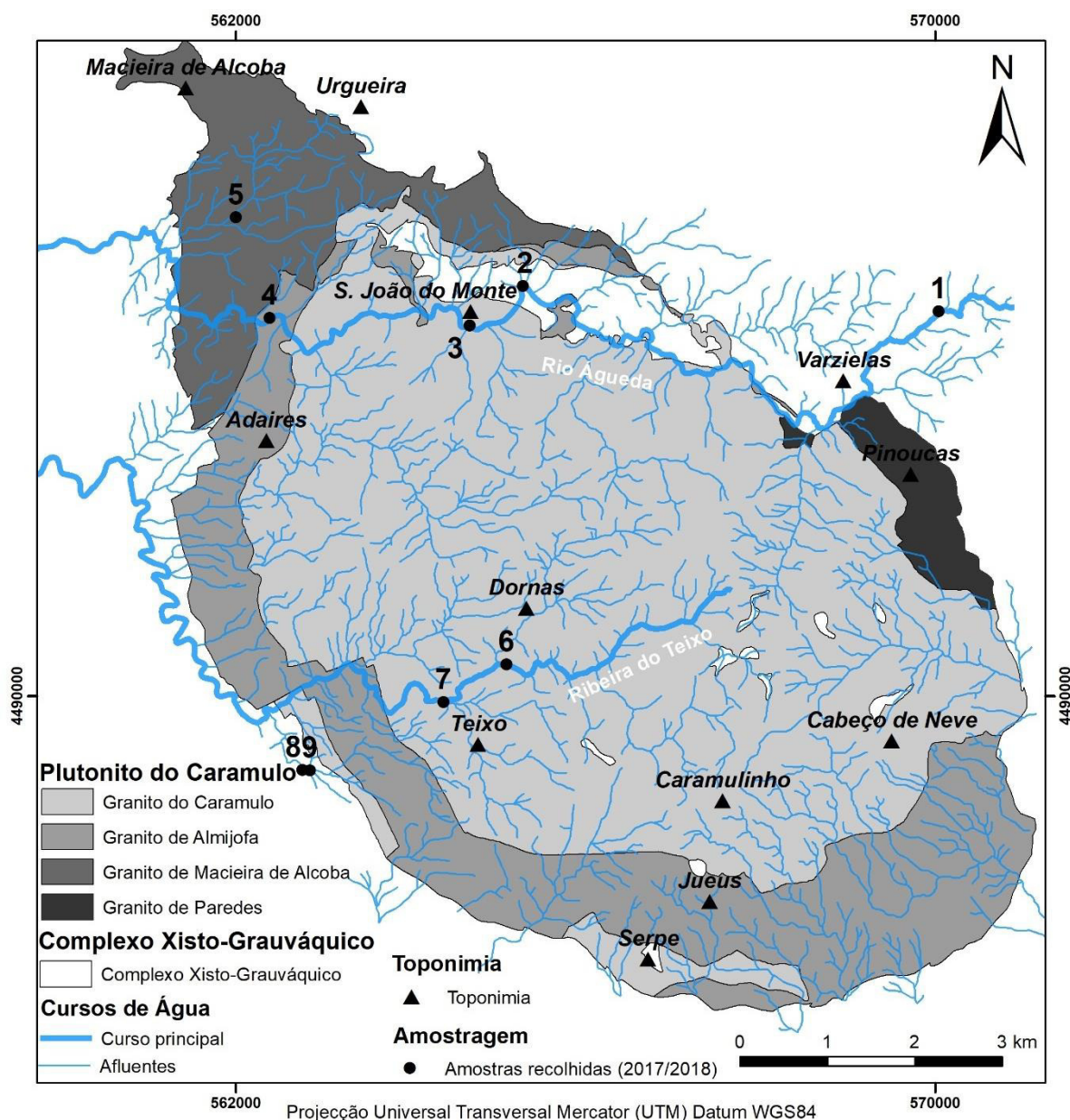


Figura IV.1: Mapa geológico simplificado do plutonito do Caramulo (adaptado de Godinho, 1980), mostrando a rede de drenagem e a localização dos pontos de amostragem.

ÉPOCA SECA (Novembro 2017)



ÉPOCA CHUVOSA (Abril 2018)

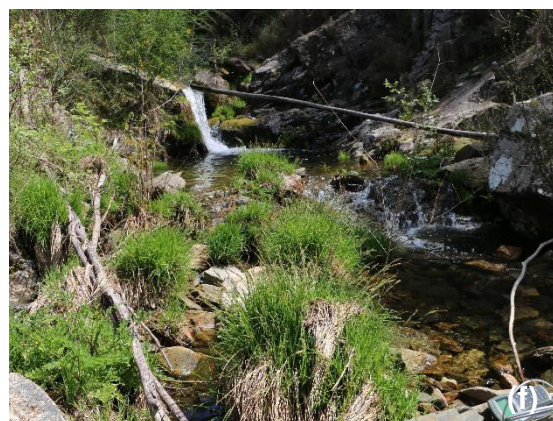
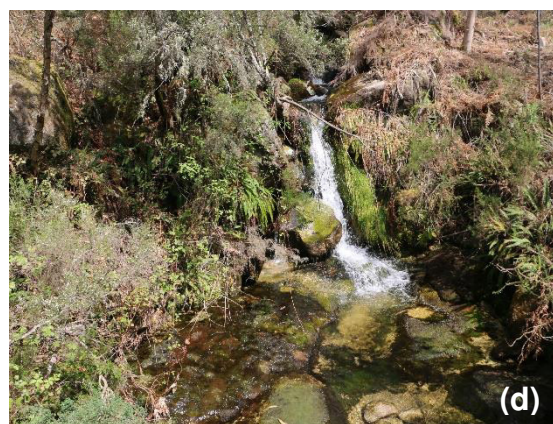
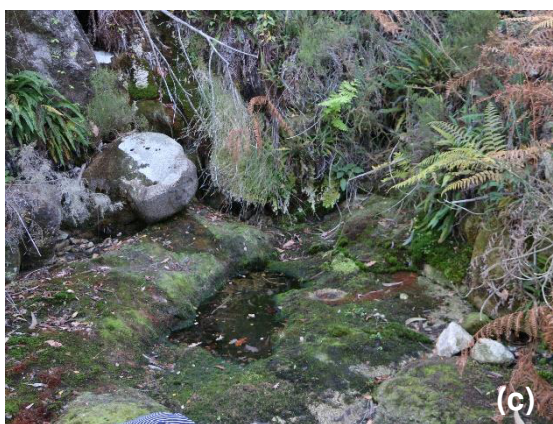


Figura IV.2: Aspecto dos pontos de amostragem nas estações seca e chuvosa. (a) e (b) Rio Águeda (CAg3); (c) e (d) Afluente do Rio Águeda (CAg5); (e) e (f) Tributário da Ribeira do Teixeira (CAg9).

IV.2. Parâmetros físico-químicos

Os valores dos parâmetros físico-químicos das águas amostradas estão compilados na Tabela IV.1. A cada amostra foi atribuída uma referência, sendo que o primeiro número indica o local de recolha da amostra (Fig. IV.1) e o segundo refere-se à campanha de amostragem.

Tabela IV.1: Parâmetros físico-químicos das águas em estudo

Amostras \ Parâmetros		pH	T (°C)	Cond (µS/cm)	STD (ppm)	Eh (mV)
1ª Campanha – estação seca (Novembro 2017)						
Rio Águeda	CAg1.1	7,25	12	183	92	178,5
Rio Águeda	CAg2.1	6,59	10	42	21	178,2
Rio Águeda	CAg3.1	6,71	10	43	21	179,0
Rio Águeda	CAg4.1	6,10	6	43	21	179,0
Rio Águeda	CAg5.1	5,83	10	23	12	176,1
Rib. Teixeira	CAg6.1	5,77	19	302	151	175,2
Rib. Teixeira	CAg7.1	6,13	13	69	34	179,3
Rib. Teixeira	CAg8.1	6,33	14	68	34	179,7
Rib. Teixeira	CAg9.1	6,19	9	30	15	172,7
2ª Campanha – estação chuvosa (Abril 2018)						
Rio Águeda	CAg1.2	5,65	15	24	12	198,0
Rio Águeda	CAg2.2	5,86	14	29	15	202,8
Rio Águeda	CAg3.2	5,61	15	30	15	202,5
Rio Águeda	CAg4.2	6,12	19	31	15	192,5
Rio Águeda	CAg5.2	4,59	14	21	10	217,2
Rib. Teixeira	CAg6.2	6,20	13	19	9	180,7
Rib. Teixeira	CAg7.2	6,33	14	17	11	188,2
Rib. Teixeira	CAg8.2	5,91	14	21	11	187,0
Rib. Teixeira	CAg9.2	6,10	15	21	11	189,2
Água da chuva	CAgC	5,36	20	8	4	176,2
Água Caramulo	Engarrafada	6,10	21	53	27	272,6
Água Serrana	Engarrafada	6,13	21	41	21	282,3

IV.2.1 Temperatura

A temperatura das águas superficiais reflecte directamente a temperatura ambiental e pode variar com o dia e hora da colheita (Antunes, 1999). Não é de surpreender, por isso, que haja alguma oscilação nos valores de temperatura das águas colhidas na primeira campanha (pois a amostragem foi feita em dias e horas diferentes), nem que as temperaturas medidas nas amostras colhidas no inverno (Novembro de 2017) sejam tendencialmente mais baixas do que as das águas amostradas na primavera (Abril de 2018) (Tabela IV.1; Fig. IV.3).

No caso das águas engarrafadas (Caramulo e Serrana), as temperaturas medidas não têm qualquer correspondência com as condições naturais, representando apenas a temperatura ambiente existente no laboratório na altura em que se efectuaram as medições (Tabela IV.1).

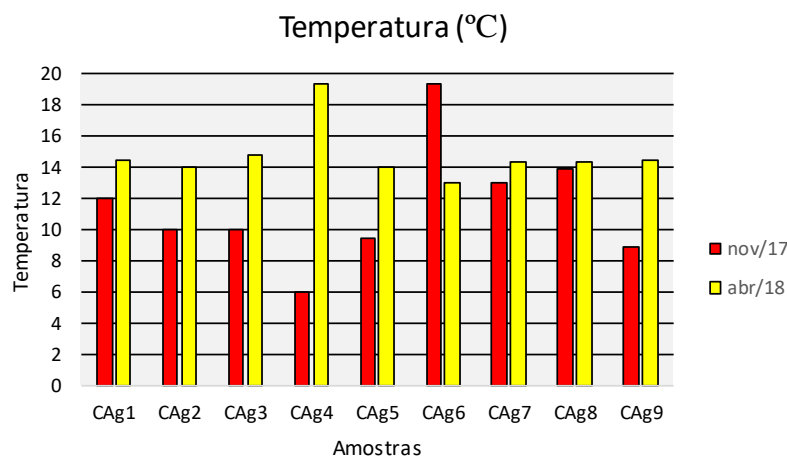


Figura IV.3: Variações de temperatura por ponto de amostragem nas duas campanhas.

IV.2.2 pH

O pH corresponde ao logaritmo negativo do valor da concentração do hidrogenião H^+ na água ($pH = -\log [H^+]$). É um parâmetro de extrema importância no controle dos processos de interação água-rocha, designadamente nos equilíbrios ácido-base, nas reacções de hidrólise e polimerização, adsorção e oxidação-redução e na determinação dos estados de saturação em relação aos diversos minerais (Langmuir, 1997).

Como se pode verificar na Tabela IV.1 e na Figura IV.4, as amostras da primeira campanha apresentam valores de pH (a 25°C) compreendidos entre 5,36 e 7,25, enquanto as da segunda campanha têm pH entre 4,59 e 6,13. Com excepção da amostra CAg1.1 (ligeiramente básica), todas as restantes águas analisadas (superficiais e subterrâneas) mostram níveis de pH levemente ácidos e pouco variáveis entre si.

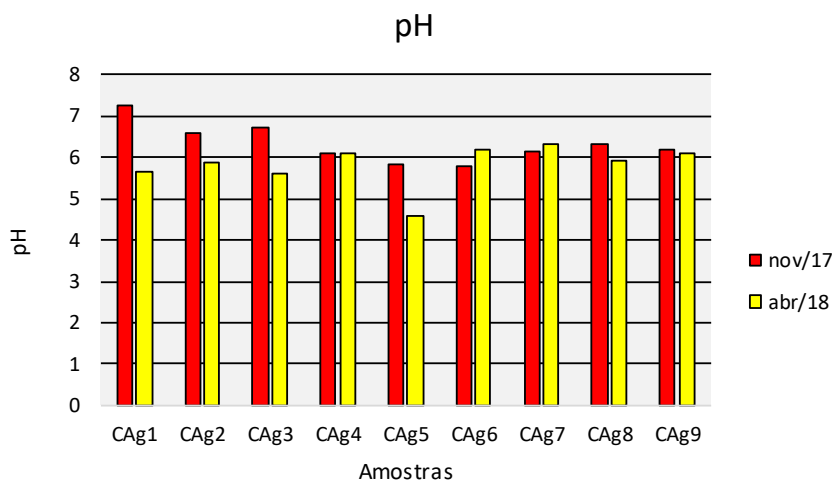


Figura IV.4: Variações de pH por ponto de amostragem nas duas campanhas.

O carácter levemente ácido da maioria das águas analisadas pode ser devido à dissolução de CO₂ atmosférico, à lixiviação de solos ácidos (típicos de regiões onde dominam rochas graníticas ou metamórficas pelíticas e grauvacóides, como acontece no presente caso), à presença de ácidos orgânicos resultantes da decomposição da matéria orgânica por acção de microrganismos ou, muito provavelmente, à combinação de todos estes factores.

Cabe sublinhar, por fim, que os valores de pH das águas superficiais analisadas se encontram dentro dos limites (pH = 4 - 9) estipulados por Baas Becking *et al.* (1960) para águas naturais e satisfazem igualmente os critérios de qualidade para protecção do meio aquático (pH = 5 - 9), definidos no anexo III do Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto.

IV.2.3 Condutividade eléctrica

A condutividade eléctrica mede a capacidade da água para conduzir a corrente eléctrica e depende da concentração total de iões dissolvidos, da mobilidade e da carga de electrões e da temperatura, pelo que os resultados deste parâmetro são normalmente referidos a uma temperatura padrão de 20 ou 25 °C (Gopal, 2004).

Globalmente, as amostras da primeira e da segunda campanha exibem valores de condutividade eléctrica bastante baixos (< 50 µS/cm), embora haja duas águas colhidas na estação seca (CAg1 e CAg6), que se distinguem claramente das restantes pelos valores mais elevados deste parâmetro (CAg1 = 183 µS/cm; CAg6 = 302 µS/cm; Fig. IV.5; Tabela IV.1).

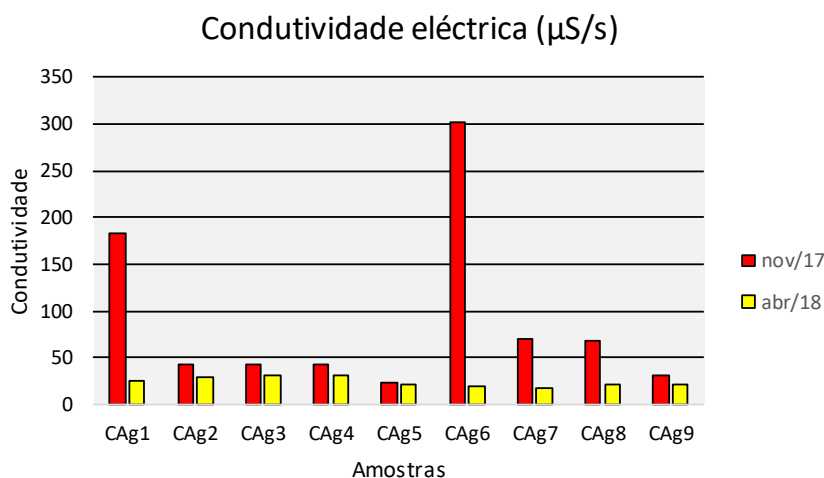


Figura IV.5: Variação dos valores de condutividade eléctrica por ponto de amostragem nas duas campanhas.

Verifica-se ainda que as águas amostradas em Novembro de 2017 mostram valores de condutividade eléctrica sistematicamente mais altos do que as amostras colhidas em Abril de 2018 (Fig. IV.5; Tabela IV.1).

Tendo em conta a relação existente entre a resistência que a água oferece à passagem da corrente eléctrica e o teor em sais minerais nela dissolvidos, admite-se que a elevação de valores registada em 2017 traduza um aumento do grau de mineralização das águas, provocado pela forte evaporação que se fez sentir na época estival de um ano particularmente seco. Em contrapartida, atribui-se o decréscimo dos valores de condutividade eléctrica nas águas amostradas em Abril de 2018 a um factor de diluição, pois a campanha decorreu logo após um período muito chuvoso.

IV.2.4 Total de sólidos dissolvidos (TSD)

Os teores do total de sólidos dissolvidos (TSD) nas águas superficiais estudadas diminuíram da primeira para a segunda campanha e as duas amostras com maior grau de mineralização (CAg1 e CAg6) são também as que apresentam valores mais altos de condutividade eléctrica (Fig. IV.6; Tabela IV.1), confirmando as inferências retiradas na secção anterior.

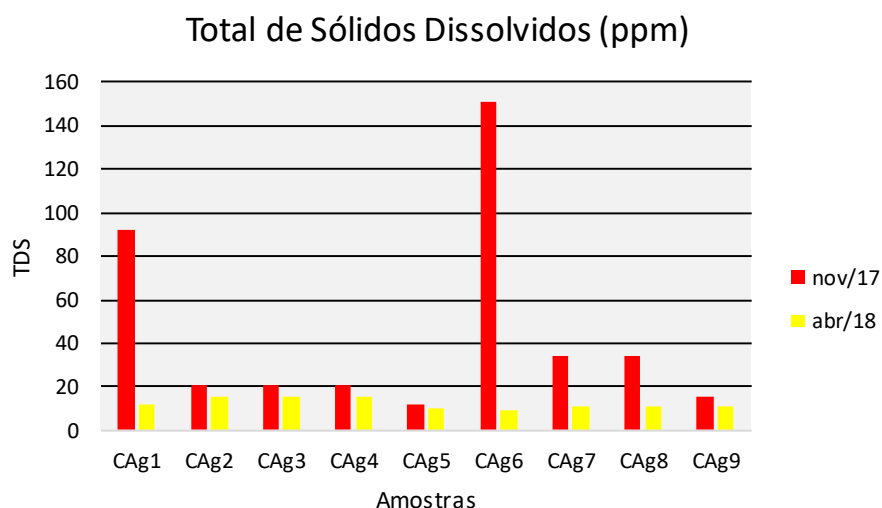


Figura IV.6: Variação dos teores em total de sólidos dissolvidos (TSD) por ponto de amostragem nas duas campanhas.

IV.2.5 Potencial oxidação-redução (Eh)

O potencial de oxidação-redução mede a tendência de uma espécie química para adquirir electrões e, desse modo, ser reduzida ou perder electrões e ser oxidada. As soluções aquosas são classificadas como oxidantes ou redutoras, consoante o valor

de Eh tenha sinal positivo ou negativo, respectivamente. As águas naturais que circulam em contacto com a atmosfera possuem valores de Eh tipicamente positivos (Baas Becking *et al.*, 1960), como se observa no presente caso (Eh = 175-217 mV; Tabela IV.1). É possível que o ligeiro aumento dos valores do potencial de oxidação-redução (Eh) registado nas amostras colhidas na segunda campanha esteja relacionado com a maior disponibilidade de oxigénio dissolvido nestas águas.

IV.3. Parâmetros químicos

Apresentam-se na Tabela IV.2, as composições químicas das águas amostradas expressas em termos dos seus constituintes principais.

Tabela IV.2: Resultados das análises dos constituintes principais nas águas estudadas.

	Símbolo	HCO ₃	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	Mg	K	Ca
	Unidade	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	Mét. Análise		Ci	Ci	Ci	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
1ª Campanha – estação seca (Novembro 2017)									
	<i>Lim. Det.</i>	-	0,35	0,15	0,5	0,16	0,01	0,17	0,02
Rio Águeda	CAG1.1	5,00	6,0	<0,15	4,7	4,21	1,22	0,77	0,69
Rio Águeda	CAG2.1	8,00	8,1	0,3	1,0	5,17	0,69	1,26	0,87
Rio Águeda	CAG3.1	8,00	8,4	<0,15	1,3	5,23	0,73	1,44	1,03
Rio Águeda	CAG4.1	4,00	12,8	0,6	9,9	6,28	1,30	1,79	2,96
Rio Águeda	CAG5.1	3,00	7,9	<0,15	0,3	5,62	0,19	0,17	0,14
Rib. Teixeira	CAG6.1	3,00	18,8	<0,15	1,8	7,96	0,95	1,80	1,98
Rib. Teixeira	CAG7.1	5,00	12,7	1,2	3,3	6,87	0,77	1,45	2,06
Rib. Teixeira	CAG8.1	5,00	10,7	<0,15	1,2	6,92	0,53	0,57	0,75
Rib. Teixeira	CAG9.1	5,00	8,6	<0,15	3,9	6,88	0,78	0,56	0,42
2ª Campanha – estação chuvosa (Abril 2018)									
	<i>Lim. Det.</i>	-	0,35	0,15	0,5	0,02	0,01	0,03	0,20
Rio Águeda	CAG1.2	3,00	4,5	1,3	2,5	3,61	0,90	0,27	0,57
Rio Águeda	CAG2.2	7,00	5,5	2,1	2,0	4,57	0,77	0,67	1,24
Rio Águeda	CAG3.2	9,50	5,3	2,3	2,1	4,79	0,93	0,88	1,56
Rio Águeda	CAG4.2	6,50	6,0	0,8	2,5	5,17	0,62	0,81	1,34
Rio Águeda	CAG5.2	1,50	5,7	<0,15	1,1	4,50	0,31	0,08	<0,2
Rib. Teixeira	CAG6.2	4,50	4,1	<0,15	1,2	3,52	0,39	0,18	0,86
Rib. Teixeira	CAG7.2	6,00	4,4	<0,15	1,4	4,04	0,43	0,34	1,09
Rib. Teixeira	CAG8.2	5,00	4,4	<0,15	1,4	3,89	0,42	0,27	0,99
Rib. Teixeira	CAG9.2	3,50	5,3	<0,15	1,4	4,45	0,47	0,12	0,41
Ág. Chuva	CAGC	3,00	3,4	0,4	1,2	2,43	0,27	0,25	0,31
Caramulo	Engarrafada	31,00	5,7	0,9	6,7	12,37	2,22	1,03	3,27
Serrana	Engarrafada	27,00	8,6	0,8	1,1	9,78	2,84	0,40	1,15

Ci - cromatografia iónica; ICP-MS - Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente

IV.3.1 Classificação química das águas – diagrama de Piper

Na Figura IV.7 observa-se o diagrama de Piper com a projecção das amostras estudadas, realizado com recurso ao programa GW_Chart. Como se pode constatar, todas as amostras de águas superficiais analisadas se classificam como águas cloretadas sódicas no diagrama de Piper (1944), contrariamente ao que acontece com as duas águas engarrafadas (Caramulo e Serrana) e com a água da chuva, que se projectam no campo das águas bicarbonatadas sódicas (Fig. IV.7).

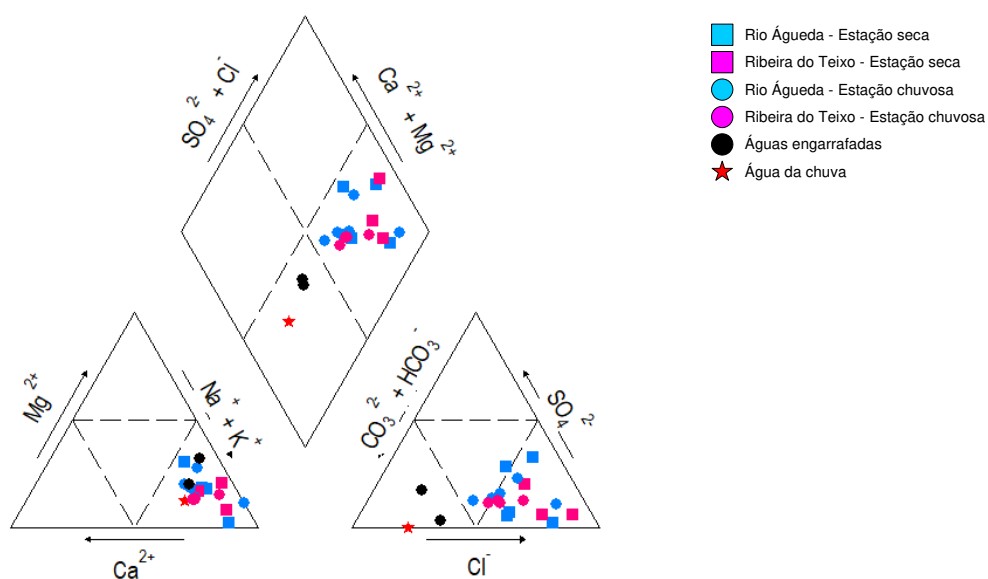


Figura IV.7: Projecção das amostras de águas no diagrama de Piper (1944).

Tendo em conta que as águas de escorrência estudadas drenam a vertente ocidental da Serra do Caramulo, que está sob a influência directa dos ventos provenientes da costa Atlântica, parece plausível admitir que os sais de cloreto de sódio nelas dissolvidos sejam predominantemente de origem marinha e tenham sido transportados pelo vento sob a forma de aerossóis (ver secções seguintes) e posteriormente depositados devido à influência de factores como a precipitação, a diminuição da velocidade do vento, entre outros (Fitzgerald, 1991).

Apesar do seu baixíssimo grau de mineralização, a amostra de água da chuva mostra uma tipologia bicarbonatada sódica (Fig. IV.7), indiciando um aumento da contribuição relativa do ião HCO_3^- na precipitação, devido à reacção com o CO_2 atmosférico.

Por outro lado, o nítido enriquecimento em HCO_3^- e Na^+ registado nas duas águas de nascente (Caramulo e Serrana) pode ser atribuído à interacção entre águas meteóricas e o substrato rochoso (silicatado) durante a infiltração da água de recarga e

a sua circulação em meio profundo, uma vez que a hidrólise dos silicatos, e em particular, dos feldspatos potencia a dissolução destes dois iões nas águas subterrâneas.

IV.3.2 Aniões principais

Cloreto

Salvo em ambientes geológicos muito específicos, o ião cloreto comporta-se como um elemento conservativo nas águas naturais, pois não intervém na maioria das reacções de reequilíbrio químico água / rocha, nem nos processos de lixiviação dos solos, sendo os seus teores controlados essencialmente por factores físicos (concentração/diluição) (e.g. Hem, 1985; Bestland *et al.*, 2017). Por estas razões, o Cl^- é frequentemente usado para determinar a origem, percurso e evolução de massas de água, constituindo um valioso traçador ambiental.

Entre as principais causas geológicas que podem contribuir para um enriquecimento do ião cloreto nas águas, são de referir as seguintes: (a) contribuição de aerossóis marinhos; (b) ocorrência de depósitos evaporíticos no subsolo; (c) contaminação das águas por intrusões salinas e (d) vulcanismo activo. A estas, acrescem ainda, as de natureza antrópica, relacionadas com a utilização de fertilizantes agrícolas, lançamento de efluentes industriais e/ou de esgotos domésticos, etc. (e.g. Négrel *et al.*, 2007; Kelly *et al.*, 2012).

Os valores de cloreto nas águas superficiais analisadas variam entre um mínimo de 4,1 e um máximo de 12,8 mg/L (Tabela IV.2). É de sublinhar ainda que as amostras colhidas na estação seca apresentam teores em Cl^- sistematicamente mais elevados do que as águas amostradas no período húmido, o que parece traduzir, em grande parte, a maior intensidade dos fenómenos de evapotranspiração na época estival.

A representação das composições das águas superficiais no diagrama Na vs. Cl revela que a maioria das amostras se projecta próximo da linha de diluição da água do mar (Bestland *et al.*, 2017; Fig. IV.8a), confirmando que os aerossóis marinhos são a principal fonte dos iões cloreto (e de sódio) na região do Caramulo. Contudo, uma análise mais detalhada do diagrama permite constatar que existem amostras localizadas ligeiramente acima da linha de mistura da água do mar e outras posicionadas à sua direita (Fig. IV.8a).

Os ganhos de sódio observados nas amostras do primeiro grupo são facilmente explicados pela meteorização química de minerais ricos em sódio (plagioclase)

presentes nas rochas graníticas e metamórficas da área investigada, não sendo de estranhar, por isso, que o “input” de Na^+ seja ainda mais marcado nas águas engarrafadas do Caramulo e Serrana, que correspondem a águas de circulação subterrânea com tempos de residência mais longos.

Em contrapartida, a redução das razões Na/Cl , registada apenas nalgumas das águas colhidas na estação seca, é acompanhada, por vezes, por um aumento dos teores em K^+ e Ca^{2+} (Fig. IV.8 a-b-c-e), o que, segundo vários autores, pode ser provocado pelo uso de compostos agroquímicos na exploração agrícola (e.g. Oren *et al.*, 2004). Não havendo causas geológicas (e.g. depósitos sedimentares marinhos, actividade vulcânica e/ou hidrotermal) que justifiquem o incremento da concentração do ião cloreto neste conjunto de amostras e sendo a Serra do Caramulo uma zona onde a agricultura local tem algum desenvolvimento, é provável que o enriquecimento em Cl^- (K^+ , Ca^{2+}) nestas águas se deva à adição de fertilizantes agrícolas. Por outro lado, o facto das águas colhidas na estação chuvosa não mostrarem evidências deste tipo de contaminação pode ser atribuído ao seu maior grau de diluição.

Bicarbonato

O bicarbonato é um dos principais componentes iónicos presentes em sistemas aquosos. Pode derivar da dissolução do CO_2 atmosférico, da interacção entre a água e rochas carbonatadas, da hidrólise de silicatos ou da decomposição de materiais carbonosos. De notar que a precipitação / dissolução deste ião é bastante sensível a pequenas alterações de pH, havendo uma tendência para o ião bicarbonato predominar sobre o ião carbonato na faixa de pH de 5,5 a 8,5.

Nas águas superficiais analisadas, os teores de HCO_3^- variam entre 1,5 e 9,5 mg/L, mas atingem valores de 27,0 a 31,0 mg/L nas duas amostras de águas subterrâneas, onde o bicarbonato se torna o anião predominante (Tabela IV.2; Fig. IV.8f).

Em contextos geológicos graníticos / metassedimentares, como é o caso da região em estudo, o aporte de HCO_3^- para as águas de drenagem é, em geral, bastante pequeno e depende essencialmente das reacções de meteorização química dos seus principais constituintes minerais (feldspatos e micas) (Hem, 1985), explicando, assim, os fracos conteúdos deste anião nas amostras de águas de superfície.

Já a elevação das concentrações de HCO_3^- das águas superficiais para as águas subterrâneas (Caramulo e Serrana) reflecte bem a crescente influência dos processos

de interacção água-rocha com o aumento da temperatura e do tempo de residência das águas.

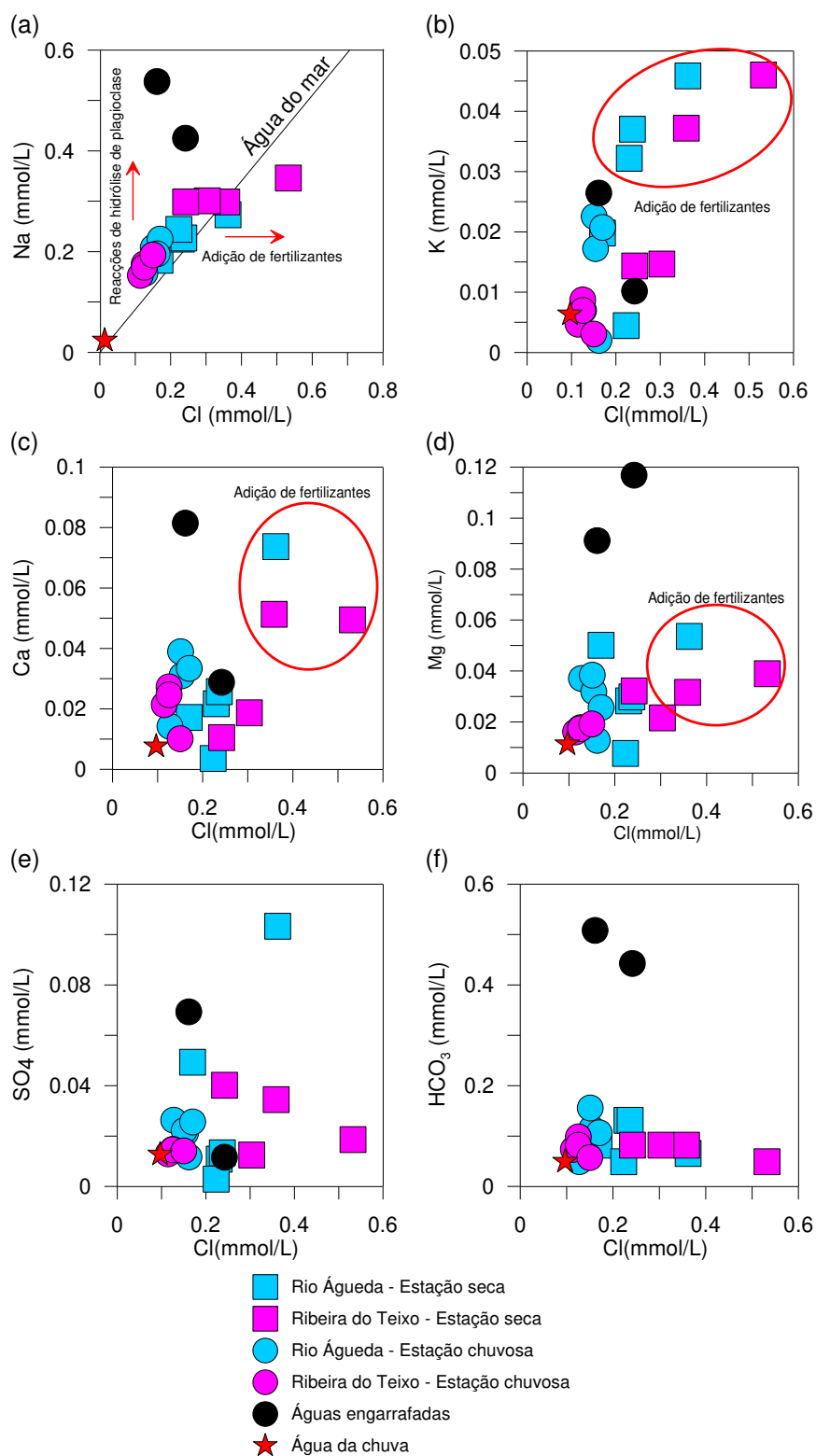


Figura IV.8: Diagramas de variação dos principais cátions e aniões em função do teor em Cl⁻ para as águas analisadas.

Sulfato

Para além de ser transportado por aerossóis marinhos para a atmosfera e de ser dissolvido em pequenas concentrações na água da chuva, o ião sulfato presente nas águas superficiais e subterrâneas pode ser proveniente da lixiviação de terrenos sedimentares de origem marinha ou formados em climas muito áridos, da dissolução de gesso ou de anidrite, da oxidação de sulfuretos, ou ainda, de actividades urbanas, industriais e agrícolas (e.g. Edwards *et al.*, 1992).

A grande maioria das águas estudadas apresenta concentrações muito baixas de sulfato ($< 3,0$ mg/L; Tabela IV.2), notando-se um pequeno incremento dos teores deste ião em 4 amostras recolhidas na estação seca ($\text{SO}_4^{2-} = 3,3 - 9,9$ mg/L; Tabela IV.2) e na água engarrafada do Caramulo ($\text{SO}_4^{2-} = 6,7$ mg/L; Tabela IV.2).

É possível que o enriquecimento em SO_4^{2-} nas quatro águas superficiais esteja relacionado com a elevação das taxas de evaporação na estação seca, uma vez que não parece existir uma correlação clara entre estas amostras e as que exibem níveis mais altos de Cl^- devido ao uso de fertilizantes agrícolas (Fig. IV.8e). Já no caso da água engarrafada do Caramulo, pode admitir-se a hipótese desta água ter interagido em profundidade com sulfuretos disseminados nas rochas metassedimentares do CXG.

Nitrato

O azoto atmosférico é a fonte primária de todas as espécies azotadas. Em meios aquosos, o azoto pode ocorrer sob diversas formas e estados de oxidação: azoto orgânico (NO), azoto amoniacal (NH_3), nitrito (NO_2) e nitrato (NO_3).

O ião nitrato é facilmente dissolvido na água e apresenta um elevado grau de mobilidade em fluxos sub-superficiais, difundindo-se rapidamente em meios fracturados. No entanto, os níveis de NO_3^- em águas superficiais e subterrâneas não poluídas são quase sempre inferiores a 1 mg/L (Bunce, 1983; Nordin & Pommen, 1986). A ocorrência de quantidades superiores de nitrato (> 1 mg/L) é normalmente atribuída a causas antrópicas relacionadas com o uso de fertilizantes agrícolas, drenagens de explorações de gado, lixeiras e esgotos não controlados na superfície dos solos e águas industriais, podendo tornar-se um risco para a saúde pública se os teores de NO_3^- se situarem acima de 10mg/L.

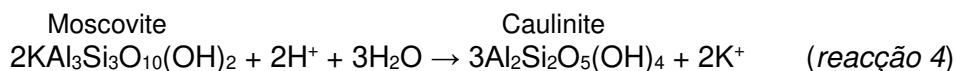
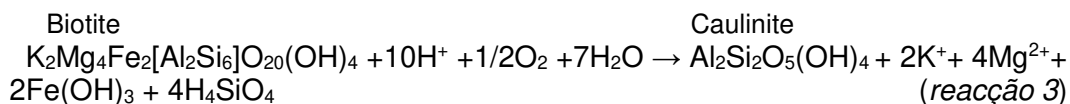
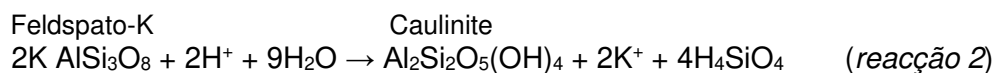
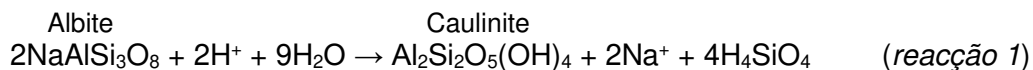
Todas as águas analisadas apresentam concentrações de NO_3^- abaixo do patamar de 1mg/L e, em muitos casos, abaixo do limite de detecção (Tabela IV.2), o que leva a concluir que os efeitos de contaminação pelo ião nitrato são negligenciáveis.

IV.3.3 Catiões principais

De entre as espécies iónicas presentes nas águas naturais, os catiões são aqueles que mostram um comportamento mais reactivo com o meio rochoso, sendo a sua concentração nas águas superficiais e subterrâneas fortemente influenciada pela litologia da região. Os catiões Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são muito móveis e tendem a ser libertados facilmente para a solução durante as reacções de hidrólise dos silicatos, enquanto o K^+ tem características intermédias e o Al^{3+} e o Fe^{3+} são mais imóveis e ficam preferencialmente retidos em fase residuais no solo (Custódio & Llamas, 1983).

Devido ao claro predomínio de rochas graníticas e metamórficas (metapelitos e metagrauvaques) na área estudada, a composição das águas que circulam neste ambiente depende, em grande medida, da meteorização química dos feldspatos (plagioclase e feldspato potássico) e das micas (biotite e moscovite) que, em conjunto com o quartzo, representam os constituintes minerais mais abundantes no substrato rochoso.

Admitindo que a caulinite corresponde ao principal produto da alteração destes minerais, é possível descrever as suas reacções de dissolução através das seguintes equações (Appelo & Postma, 1993):



É de sublinhar que quando os processos de interacção água-rocha ocorrem em ambientes hidrogeológicos ricos em CO_2 , a reacção da água com o CO_2 dá origem ao ião bicarbonato (HCO_3^-), contrariando a subida progressiva do pH das águas provocada pelo consumo de iões H^+ nas reacções de hidrólise dos silicatos.

Sódio

Como foi referido anteriormente, o sódio é o catião dominante em todas as águas analisadas. As suas concentrações variam entre 3,52 e 7,96 mg/L nas águas superficiais

e aumentam para 9,78 e 12,37 mg/L nas duas águas subterrâneas (Tabela IV.2; Fig. IV.8a). A origem do ião Na^+ nas águas estudadas pode ser atribuída à contribuição da precipitação atmosférica (com composição cloretada sódica) e à dissolução de plagioclase (reação 1), que é a principal fase sódica nos vários tipos de rochas da região (graníticas e metamórficas). Deste modo, o enriquecimento relativo em Na^+ observado nas águas engarrafadas é facilmente explicado pela crescente participação das reacções de hidrólise da plagioclase com o aumento de temperatura e do tempo de interacção água-rocha.

Verifica-se ainda que existe alguma variação sazonal nos valores de sódio das águas de superfície, sendo os teores mais altos encontrados nas amostras colhidas na estação seca, o que poderá estar relacionado com a contaminação por fertilizantes agrícolas e o menor grau de diluição destas amostras.

Potássio

O potássio mostra uma certa dispersão no conjunto das águas analisadas (Tabela IV.2; Fig. IV.8b). Enquanto as águas superficiais colhidas na estação chuvosa têm teores de K^+ entre 0,12 e 0,88 mg/L, as da estação seca exibem, em muitos casos, valores significativamente mais altos ($\text{K}^+ > 1,26$ mg/L) e as duas águas engarrafadas apresentam concentrações de potássio intermédias e diferentes entre si (Caramulo: $\text{K}^+ = 1,03$ mg/L; Serrana: $\text{K}^+ = 0,40$ mg/L). Cabe salientar também que parece haver uma distinção entre as amostras do Rio Águeda e da Ribeira do Teixeira e seus respectivos tributários na época chuvosa, estando as primeiras mais enriquecidas em potássio (Fig. IV.8b).

A variabilidade observada sugere que o comportamento do potássio nas águas amostradas foi controlado tanto por factores naturais, como antropogénicos. Com efeito, é pouco verosímil que os ganhos de potássio registados em algumas das águas superficiais colhidas na estação seca resultem apenas de fenómenos de evapotranspiração, pois os seus teores em K^+ excedem os das águas subterrâneas que possuem, em geral, cargas superiores em catiões dissolvidos devido à intensificação dos processos de interacção água-rocha. Para além disso, estas amostras são precisamente aquelas que apresentam valores “anómalos” de cloro (Fig. IV.8b), o que apoia a hipótese deste grupo de águas ter sido afectado por contaminação antrópica causada pelo uso de fertilizantes agrícolas (cf. secção IV.3.2).

A dissolução incongruente de minerais que incorporam potássio na sua estrutura cristalina (feldspato potássico, biotite e moscovite) desempenha um papel fundamental

no comportamento do K em águas superficiais e subterrâneas (reacções 2, 3 e 4). Destes três aluminossilicatos, a biotite é o mais reactivo, alterando-se a um ritmo mais rápido do que o feldspato potássico e do que a moscovite (Wilson, 2004).

Como se pode observar no diagrama Mg vs. K (Fig. IV.9), parece existir uma correlação positiva entre os dois cátions nas águas superficiais não contaminadas, demonstrando que as suas composições foram condicionadas, em maior ou menor extensão, pelos processos de meteorização química da biotite.

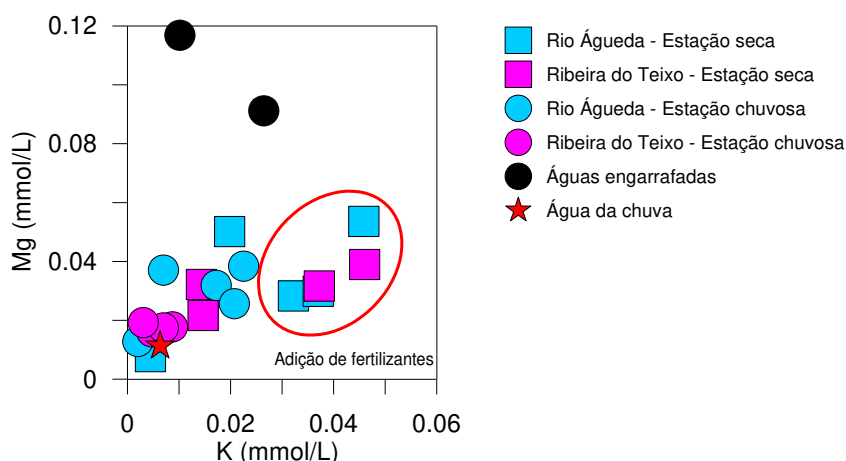


Figura IV.9: Diagrama de variação Mg vs. K para as águas analisadas.

O facto das drenagens associadas ao Rio Águeda estarem tendencialmente enriquecidas em potássio e magnésio comparativamente às da Ribeira do Teixo aponta para uma contribuição mais importante das reacções de hidrólise de biotite nas primeiras, o que poderá ter a ver com diferenças no ambiente litológico enquadrante: granítico / metassedimentar no caso do Rio Águeda e predominantemente granítico na Ribeira do Teixo.

Embora as nascentes das águas engarrafadas do Caramulo e Serrana se localizem ambas em terrenos metassedimentares do CXG, o contraste de valores de K^+ nestas duas águas (Tabela IV.2; Fig. IV.9) sugere que a composição da água do Caramulo sofreu uma influência um pouco mais marcada da alteração de fases ricas em potássio (biotite / feldspato potássico) do que a água Serrana. Dado que a circulação de água subterrânea na região estudada ocorre preferencialmente ao longo de zonas de fractura, não pode excluir-se a possibilidade das composições das duas águas subterrâneas reflectirem variações quer na mineralogia das formações atravessadas, quer na profundidade dos fluxos sub-superficiais.

Magnésio

Dos minerais ferro-magnesianos comuns em rochas ígneas e metamórficas, a biotite é o único que está presente nas rochas da área investigada. Deste modo, as flutuações nos teores de Mg nas águas superficiais e subterrâneas podem fornecer indicações fundamentais sobre o grau de envolvimento desta fase mineral nos processos de interacção água-rocha. Deve ter-se em atenção, contudo, que o Mg também é usado em fertilizantes agrícolas, que constituem uma potencial fonte de contaminação das águas.

Os valores de Mg^{2+} variam entre um mínimo de 0,19 e um máximo de 1,30 mg/L nas águas superficiais e entre 2,22 e 2,84 mg/L nas águas engarrafadas (Tabela IV.2). O significado destas variações já foi, em grande parte, discutido nas secções precedentes. Se se desconsiderarem as amostras da estação seca, cujos teores em Mg^{2+} poderão ter sido afectados por contaminação antrópica (Fig. IV.9), verifica-se que as concentrações de Mg^{2+} nas águas superficiais tendem a aumentar com o aumento do conteúdo em K^+ (Fig. IV.9). A relação encontrada parece evidenciar um aumento da participação das reacções de hidrólise de biotite (reacção 3) no Rio Águeda e é ainda mais pronunciada nas duas águas subterrâneas, devido aos seus maiores tempos de residência.

Cálcio

O “input” de Ca^{2+} em águas naturais é controlado pela dissolução de minerais carbonatados (calcite, aragonite, dolomite) ou sulfatados (anidrite e gesso) e, em menor escala, pela hidrólise da plagioclase, anfíbola ou piroxena. Em ambientes onde as rochas carbonatadas estão ausentes e não existem ocorrências de sulfatos, os teores de Ca^{2+} nas águas têm, em geral, uma expressão reduzida. Se, como é o caso, a geologia da região for dominada por litologias em que a plagioclase tem proporções relativamente baixas de molécula anortítica e a anfíbola e piroxena não estão representadas, os conteúdos em cálcio nas águas decrescem ainda mais.

Por estas razões, é compreensível que as águas estudadas apresentem conteúdos relativamente baixos neste ião ($Ca^{2+} = 0,20 - 2,96$ mg/L; Tabela IV.2) e se projectem próximo do domínio definido pelos silicatos no diagrama Mg/Na vs. Ca/Na de Gaillardet *et al.* (1997) (Fig. IV.10).

À semelhança do que se verificou com o Mg^{2+} , algumas das amostras colhidas na estação seca mostram uma elevação dos teores de Ca^{2+} ($Ca^{2+} > 1,98$ mg/L), que parece ser resultante da contaminação por fertilizantes agrícolas (Fig. IV.8c).

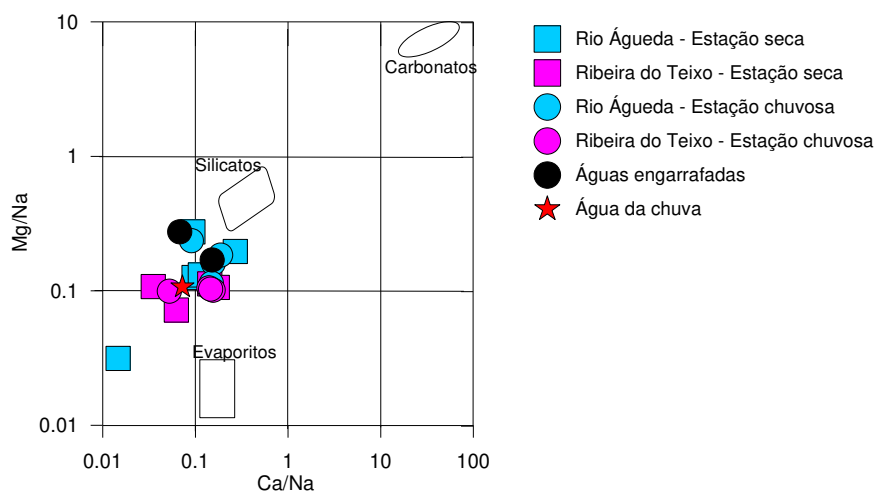


Figura IV.10: Projecção das razões molares Mg/Na vs. Ca/Na para as águas analisadas (extraído de Gaillardet *et al.*, 1997).

Apesar de alguma dispersão, as restantes águas superficiais tendem a descrever alinhamentos no diagrama Ca^{2+} vs. Na^+ (Fig. IV.11), sugerindo que o comportamento do cálcio deverá ter sido condicionado pela meteorização química da plagioclase.

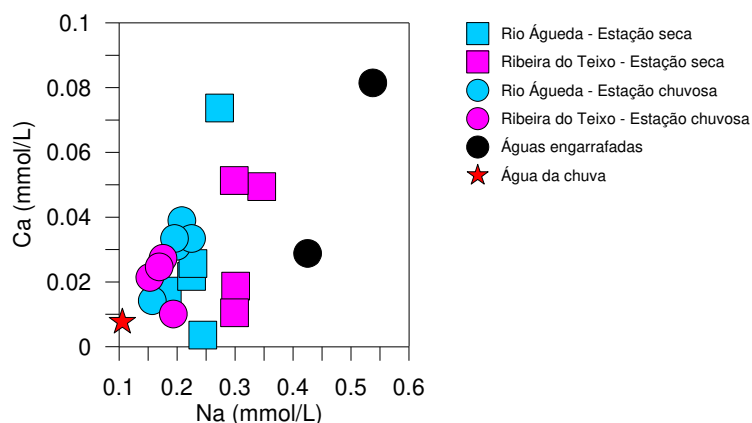


Figura IV.11: Diagrama de variação Ca vs. Na para as águas analisadas.

Quando se analisa apenas a distribuição dos teores em Ca^{2+} nas águas colhidas na estação chuvosa, constata-se que as amostras do Rio Águeda contêm, em geral, conteúdos mais altos em Ca^{2+} (e Na^+) do que as da Ribeira do Teixo (Fig. IV.11), apontando para o envolvimento de plagioclases com composições distintas nos processos de interacção água-rocha (ligeiramente mais cálcicas e mais facilmente meteorizáveis nos metassedimentos do CXG e mais ricas em Na^+ nas rochas graníticas).

IV.3.4 Outros cátions

Dos constituintes vestigiais determinados nas águas amostradas, alguns fornecem informações particularmente relevantes sobre os mecanismos de interacção água-rocha, pelo que foram escolhidos para uma análise mais detalhada. Apresentam-se na Tabela IV.3, as suas concentrações nas águas analisadas.

Tabela IV.3: Concentrações de Al, Fe, Ba, Rb e Sr nas águas estudadas.

	Símbolo	Al	Fe	Ba	Rb	Sr
	Unidade	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
	Mét. Análise	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
1ª Campanha – estação seca (Novembro 2017)						
	<i>Lim. Det.</i>	<i>0,67</i>	<i>1,40</i>	<i>0,04</i>	<i>0,5</i>	<i>1</i>
Rio Águeda	C _{Ag} 1.1	7,41	5,93	0,74	1,81	7,50
Rio Águeda	C _{Ag} 2.1	11,76	34,14	1,71	3,22	8,08
Rio Águeda	C _{Ag} 3.1	19,55	62,80	1,69	3,62	7,59
Rio Águeda	C _{Ag} 4.1	16,02	24,99	2,83	4,37	11,12
Rio Águeda	C _{Ag} 5.1	46,88	6,41	0,33	0,65	1,98
Rib. Teixeira	C _{Ag} 6.1	31,04	6,86	3,74	4,49	9,74
Rib. Teixeira	C _{Ag} 7.1	14,98	10,76	3,08	4,63	9,25
Rib. Teixeira	C _{Ag} 8.1	16,62	7,40	1,92	1,67	4,29
Rib. Teixeira	C _{Ag} 9.1	13,15	8,22	0,39	0,87	4,72
2ª Campanha – estação chuvosa (Abril 2018)						
	<i>Lim. Det.</i>	<i><2</i>	<i>5</i>	<i>0,1</i>	<i>0,5</i>	<i>0,04</i>
Rio Águeda	C _{Ag} 1.2	41,13	2,68	2,01	0,87	3,43
Rio Águeda	C _{Ag} 2.2	45,55	7,05	4,94	1,41	4,82
Rio Águeda	C _{Ag} 3.2	41,01	10,25	5,64	1,72	5,98
Rio Águeda	C _{Ag} 4.2	48,83	5,05	3,78	1,71	3,93
Rio Águeda	C _{Ag} 5.2	144,79	<5	1,28	0,30	0,70
Rib. Teixeira	C _{Ag} 6.2	69,77	<5	1,51	0,40	2,34
Rib. Teixeira	C _{Ag} 7.2	75,38	<5	1,49	0,77	2,69
Rib. Teixeira	C _{Ag} 8.2	68,30	<5	1,36	0,67	2,55
Rib. Teixeira	C _{Ag} 9.2	79,51	<5	1,03	0,46	1,70
Ág. Chuva	C _{Ag} C	5,67	<5	0,90	0,54	1,42
Caramulo	Engarrafada	3,45	<5	2,70	3,00	8,98
Serrana	Engarrafada	10,27	<5	3,71	0,71	8,50

Alumínio e Ferro

Os iões Al^{3+} e Fe^{3+} são dificilmente mobilizados para a fase líquida durante a hidrólise dos silicatos e tendem a ficar retidos nas novas fases minerais produzidas nestas reacções, nomeadamente nos minerais de argila (caulinite) e nos hidróxidos de ferro (reacções 1, 2, 3 e 4).

O alumínio está presente em quantidades muito pequenas nas águas superficiais colhidas na estação seca ($\text{Al}^{3+} = 7,41 - 46,88 \mu\text{g/L}$) e nas duas águas engarrafadas ($\text{Al}^{3+} = 3,45 - 10,27 \mu\text{g/L}$), elevando-se para teores entre 41,01 e 144,79 $\mu\text{g/L}$ nas águas da estação chuvosa (Tabela IV.3). Esta diferença de comportamento é claramente visível nos diagramas Al vs. Na e Al vs. K (Fig. IV.12) e revela uma modificação apreciável das condições de meteorização química entre as duas campanhas de amostragem.

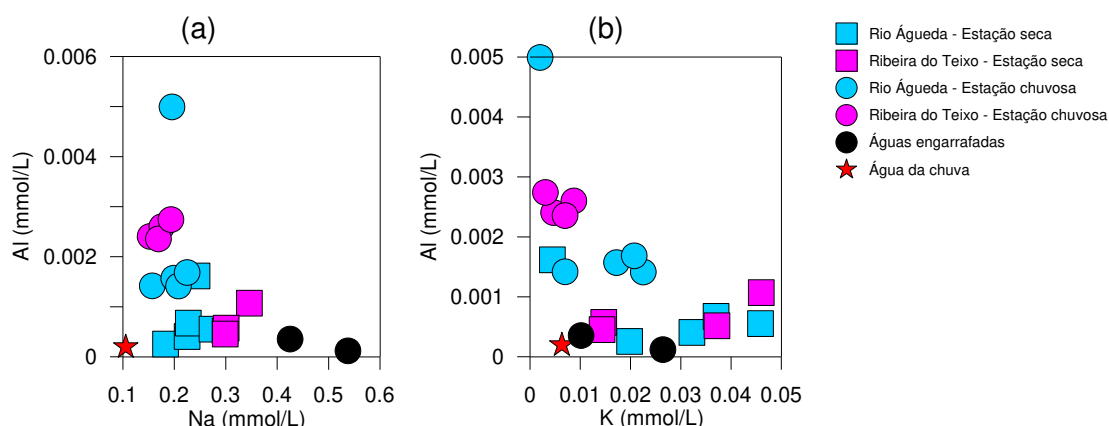


Figura IV.12: Projecção das amostras analisadas nos diagramas: (a) Al vs. Na e (b) Al vs. K.

Enquanto a perda generalizada de Al^{3+} nas amostras da estação seca sugere que este ião ficou concentrado na fracção argilosa do solo, o aumento das suas concentrações nas águas colhidas na estação chuvosa indica que a transferência de alumínio para as águas de circulação superficial é fortemente promovida pela disponibilidade de água no sistema aquoso, reflectindo a maior intensidade de lixiviação dos solos neste período.

De sublinhar ainda que, das amostras da estação chuvosa, as da Ribeira do Teixo estão, em geral, mais enriquecidas em Al^{3+} , o que poderá evidenciar uma maior contribuição dos feldspatos nas reacções de hidrólise, uma vez que este curso de água circula apenas em ambiente granítico. Por outro lado, o facto das águas profundas apresentarem níveis bastante baixos de Al^{3+} pode ser atribuído à sua retenção nas camadas superficiais do solo.

O ferro exhibe um comportamento oposto ao do alumínio, ocorrendo em concentrações muito reduzidas (ou até inferiores ao limite de detecção) nas águas da estação chuvosa, assim como nas águas engarrafadas do Caramulo e Serrana e um pouco mais altas nas amostras da estação seca (Tabela IV.3), o que está provavelmente

relacionado com as maiores taxas de evapotranspiração a que estas últimas foram sujeitas.

Bário, Rubídio e Estrôncio

O Ba, o Rb e o Sr são elementos traço, que ocorrem nas rochas em quantidades inferiores a 0,1%, substituindo os elementos maiores na estrutura cristalina das fases minerais principais. O Sr tende a substituir o Ca^{2+} na plagioclase e o K^+ nos feldspatos potássicos, enquanto o Ba e o Rb são preferencialmente incorporados pela biotite e pelo feldspato potássico (Rollinson, 1993).

Apesar dos teores extremamente reduzidos destes três elementos nas águas estudadas ($\text{Sr} < 11,12 \mu\text{g/L}$; $\text{Ba} < 5,64 \mu\text{g/L}$; $\text{Rb} < 4,63 \mu\text{g/L}$; Tabela IV.3), as fortes correlações positivas entre os pares iónicos Sr-Ca, Rb-K e, em menor escala, Ba-K (Fig. IV.13 a-c) comprovam a marcada influência dos processos de meteorização química da plagioclase no comportamento do Sr e da biotite (\pm feldspato K) no do Rb e do Ba.

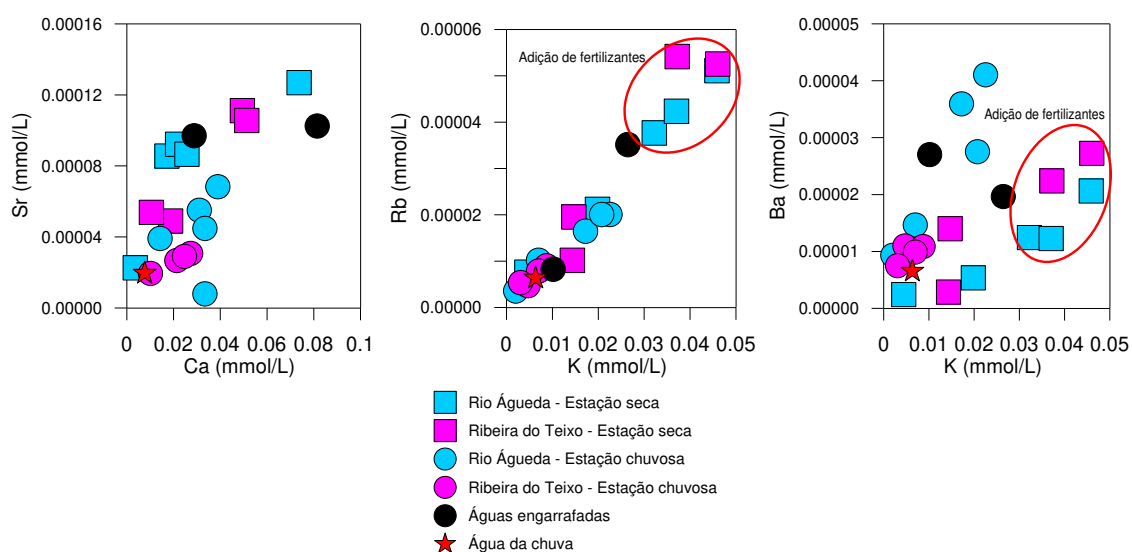


Figura IV.13: Projecção das amostras analisadas nos diagramas: (a) Sr vs. Ca; (b) Rb vs. K e (c) Ba vs. K.

Tal como em exemplos anteriores, as amostras da estação seca mostram, com frequência, um enriquecimento “anómalo” em Sr, Rb e Ba, denotando os efeitos da contaminação agrícola. O aumento da contribuição relativa das reacções de hidrólise da biotite nas drenagens do Rio Águeda é bem evidenciado pela presença de teores mais altos de Rb nestas águas do que na Ribeira do Teixo, o mesmo acontecendo entre a água engarrafada do Caramulo e a água Serrana (Fig. IV.13b). Por outro lado, a elevação das concentrações de Sr (e de Ca) nas amostras do Rio Águeda

comparativamente às da Ribeira do Teixeira (Fig. IV.13a) sugere uma maior participação de formações metassedimentares (contendo plagioclases um pouco mais cálcicas do que as dos granitos do Caramulo) nos processos de meteorização química associados às drenagens do Rio Águeda.

Terras Raras

Os 15 elementos do grupo das terras raras (REE) têm propriedades químicas e físicas muito semelhantes entre si, pelo que são geralmente tratados em conjunto. Todos os elementos da série constituem iões trivalentes de tamanho similar, embora o európio também possa ocorrer como ião divalente e o cério como ião tetravalente em condições geológicas específicas.

O comportamento das terras raras é normalmente analisado através de perfis normalizados para um padrão de referência por forma a eliminar o efeito Oddo-Harkins, resultante da maior abundância dos elementos de número atómico par relativamente aos de número atómico ímpar (Wilson, 1989). No caso em estudo, optou-se por normalizar as concentrações das REE em relação ao NASC ("*North American Shale Composite*"; Taylor & McLennan, 1985), que apresenta uma composição bastante semelhante à da crosta superior, permitindo, assim, comparar as assinaturas químicas das águas com as dos materiais geológicos em que estas circulam.

Devido ao seu elevado grau de imobilidade em meios aquosos, as terras raras estão presentes em quantidades vestigiais nas águas superficiais e subterrâneas, sendo os seus teores nestes reservatórios controlados por dois factores principais: (a) as condições climáticas de meteorização e (b) a estabilidade dos minerais primários portadores de REE, como a monazite, allanite, zircão e apatite (Aubert *et al.*, 2001).

Mostram-se na Tabela IV.4, as concentrações de REE nas águas analisadas e nas Figuras IV.14 e IV.15 os seus perfis normalizados para o NASC.

Da observação da Tabela IV.4 e dos diagramas da Fig. IV.14 a-b, ressalta claramente o carácter mais empobrecido das águas superficiais colhidas na estação seca relativamente às amostras da estação chuvosa, o que apoia a ideia de que o aumento de caudal e de velocidade de escoamento dos rios durante os eventos chuvosos favorece a dissolução dos minerais devido à maior superfície de contacto água-rocha, conduzindo a um incremento dos teores em REE nas águas (Aubert *et al.*, 2001).

Tabela IV.4: Teores de Terras Raras nas águas analisadas.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
Unidade	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Lim. Det.	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001
1ª Campanha – estação seca (Novembro 2017)												
CAg1.1	0,003	0,005	0,002	0,009	0,003	0,002	0,003	0,0008	0,0029	0,0008	0,0027	0,0008
CAg2.1	0,004	0,009	0,001	0,008	0,002	0,003	0,003	0,0004	0,0013	0,0008	0,0015	0,0005
CAg3.1	0,009	0,017	0,003	0,014	0,005	0,003	0,006	0,0007	0,0030	0,0007	0,0023	0,0004
CAg4.1	0,017	0,032	0,009	0,044	0,015	0,005	0,013	0,0015	0,0057	0,0009	0,0033	0,0003
CAg5.1	0,010	0,030	0,004	0,019	0,007	0,001	0,010	0,0019	0,0115	0,0018	0,0067	0,0008
CAg6.1	0,014	0,034	0,005	0,020	0,004	0,006	0,007	0,0010	0,0066	0,0012	0,0040	0,0006
CAg7.1	0,005	0,011	0,002	0,012	0,004	0,005	0,005	0,0007	0,0036	0,0011	0,0035	0,0006
CAg8.1	0,005	0,013	0,001	0,008	0,002	0,003	0,003	0,0005	0,0021	0,0006	0,0016	0,0002
CAg9.1	0,003	0,007	0,001	0,006	0,002	0,001	0,003	0,0003	0,0022	0,0006	0,0018	0,0003
2ª Campanha – estação chuvosa (Abril 2018)												
CAgC	-	-	-	-	0,002	0,003	-	-	-	0,002	0,002	0,001
CAg1.2	0,025	0,040	0,007	0,022	0,016	0,012	0,014	0,003	0,020	0,009	0,014	0,008
CAg2.2	0,020	0,052	0,009	0,032	0,011	0,011	0,016	0,002	0,012	0,004	0,007	0,002
CAg3.2	0,024	0,047	0,007	0,033	0,014	0,011	0,017	0,003	0,010	0,003	0,005	0,002
CAg4.2	0,024	0,074	0,013	0,064	0,019	0,012	0,025	0,004	0,015	0,004	0,009	0,002
CAg5.2	0,032	0,082	0,014	0,057	0,021	0,007	0,027	0,005	0,021	0,005	0,008	0,002
CAg6.2	0,021	0,067	0,009	0,039	0,015	0,006	0,018	0,004	0,014	0,003	0,007	0,002
CAg7.2	0,022	0,064	0,011	0,054	0,016	0,005	0,024	0,004	0,014	0,004	0,009	0,002
CAg8.2	0,019	0,056	0,011	0,049	0,013	0,007	0,018	0,004	0,015	0,005	0,009	0,002
CAg9.2	0,016	0,043	0,007	0,031	0,011	0,004	0,014	0,003	0,014	0,004	0,008	0,002
Caramulo	0,007	0,024	0,008	0,052	0,018	0,008	0,021	0,005	0,017	0,005	0,010	0,003
Serrana	0,162	0,007	0,083	0,443	0,111	0,031	0,103	0,014	0,080	0,014	0,039	0,006

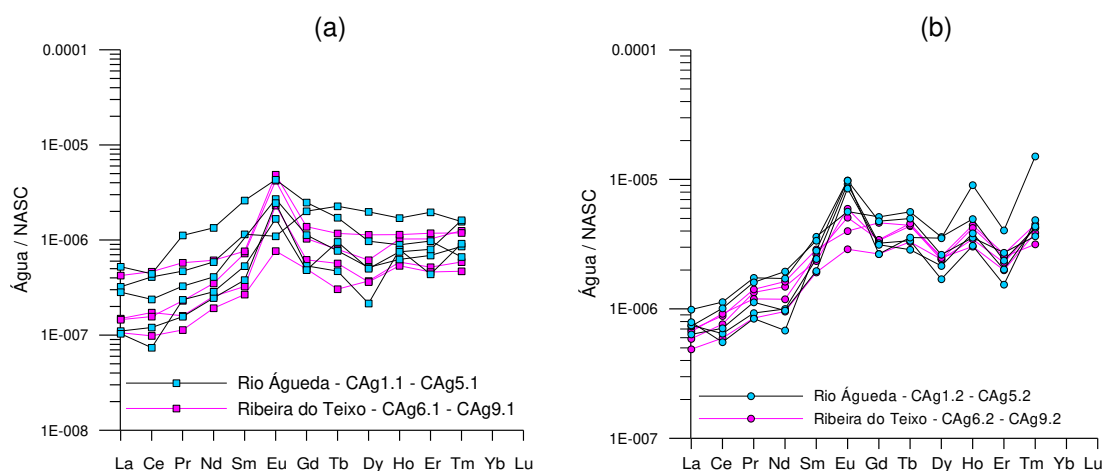


Figura IV.14: Perfis de REE normalizados para a composição do NASC (Taylor & McLennan, 1985). (a) Águas superficiais colhidas na estação seca e (b) Águas superficiais colhidas na estação chuvosa.

Independentemente das diferenças nos seus teores em REE, as águas colhidas nas duas campanhas exibem perfis de REE caracterizados por uma pronunciada anomalia positiva de Eu e um enriquecimento em terras raras pesadas (HREE) relativamente às terras raras leves (LREE) (Fig. IV.14 a-b).

O Eu é o único dos elementos do grupo das REE que é incorporado pelos feldspatos, pois pode assumir-se como ião divalente e substituir o Ca^{2+} na estrutura da plagioclase e o K^+ na dos feldspatos potássicos (Rollinson, 1993). A presença de anomalias positivas de Eu bem desenvolvidas nas escorrências superficiais da região do Caramulo vem corroborar, assim, o importante papel que os processos de dissolução da plagioclase tiveram no quimismo das águas da área estudada.

O facto de todas as águas analisadas apresentarem razões LREE/HREE baixas (i.e. conteúdos em LREE inferiores aos de HREE) indica que, durante os processos de interacção água-rocha, o aporte de terras raras leves para a solução foi inibido pela precipitação e/ou retenção de minerais ricos nestes elementos nos solos residuais, enquanto as terras raras pesadas terão sido mais facilmente libertadas para a fase líquida.

Este tipo de comportamento é comum em águas naturais e tem sido atribuído à substituição das principais fases acessórias portadoras de REE (monazite, allanite, zircão e apatite) por minerais secundários fosfatados, que mostram preferência pelas LREE (Elderfield & Greaves, 1982; Banfield & Eggleton, 1989; Aubert *et al.*, 2001). Chen *et al.* (2017) referem ainda que as HREE têm maior apetência para formar complexos iónicos solúveis em meios aquosos, porque possuem raios iónicos muito mais pequenos do que as LREE.

Tanto o aumento generalizado das concentrações em REE, como o maior fraccionamento das HREE em relação às LREE registado nas águas da estação chuvosa parece traduzir, então, a intensificação dos processos de meteorização química neste período. Para além disso, o sub-paralelismo entre os perfis de REE das amostras colhidas em cada campanha (Fig. IV.14) sugere uma proveniência a partir de fontes crustais similares, o que demonstra que o Rio Águeda e a Ribeira do Teixo receberam ambos, contribuições dos granitos e dos metassedimentos encaixantes, embora não necessariamente com a mesma expressão.

Em algumas das águas analisadas (particularmente nas da estação seca) é visível uma anomalia negativa de Ce de amplitude variável (Fig. IV.14 a-b). O empobrecimento em Ce em águas naturais deve-se, em geral, à remoção do Ce

tetravalente (Ce^{4+}) pela precipitação de CeO_2 (cerianite), que constitui a forma mais estável deste elemento em condições de pH entre 5 e 8 (Brookins, 1989; Tricca *et al.*, 1999). A perda de Ce também pode ser potenciada pela sua introdução em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn formados em condições oxidantes e acumulados nos solos residuais (Chen *et al.*, 2017). Deste modo, admite-se que a precipitação de cerianite e/ou de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn terão sido os principais mecanismos responsáveis pelas anomalias negativas de Ce observadas.

As duas águas engarrafadas apresentam perfis de terras raras tendencialmente concordantes com os das águas de superfície da estação chuvosa (Fig. IV.15), notando-se, contudo, uma elevação das concentrações de REE e da amplitude da anomalia negativa de Ce na água Serrana.

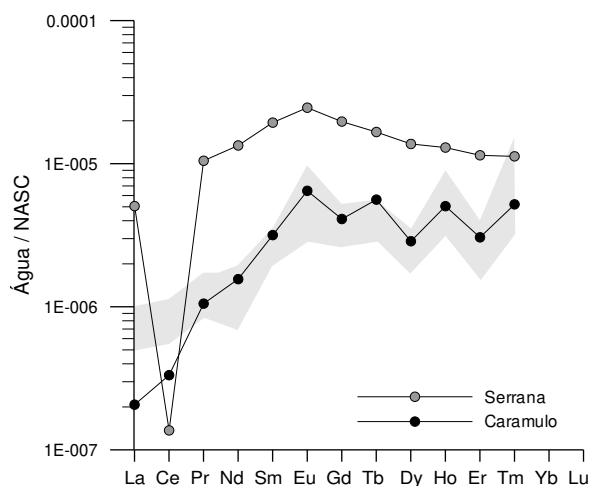


Figura IV.15: Perfis de REE normalizados para a composição do NASC (Taylor e McLennan, 1985) das águas engarrafadas do Caramulo e Serrana.

Tendo em conta que a apatite está presente tanto nos metassedimentos do CXG como nos granitos do Caramulo e é um mineral que incorpora preferencialmente as terras raras intermédias e não discrimina fortemente as HREE das LREE (Rollinson, 1993), é possível que as diferenças entre as duas águas subterrâneas estejam a reflectir variações na participação desta fase mineral nos processos de interacção água-rocha.

Cabe sublinhar, por último, que a concordância entre os perfis de REE das duas águas subterrâneas e os das águas de superfície parece evidenciar que os fluxos sub-superficiais que lhes deram origem não deverão ser muito profundos (como também é atestado pelas suas baixas mineralizações) e estão associados a aquíferos contendo principalmente águas de infiltração e de circulação local, com tempos de residência relativamente curtos.

Capítulo V – Sedimentos de linhas de água

Neste capítulo, apresentam-se as principais características granulométricas, mineralógicas e geoquímicas das amostras dos sedimentos. A partir dos dados obtidos, exploram-se as possíveis relações entre os sedimentos e as suas potenciais rochas-fonte.

V.1. Introdução

Como referido anteriormente, nos Capítulos II e III, a recolha de sedimentos incidiu em nove pontos de amostragem distribuídos por dois cursos de água principais (o Rio Águeda e a Ribeira do Teixo) e seus afluentes (Fig. IV.1), ou seja, nos mesmos locais onde foram colhidas as amostras de águas. Tendo em conta o percurso dos dois cursos de água, tentou fazer-se uma amostragem distribuída e abrangendo as duas litologias encaixantes na região de estudo (granitos e metassedimentos).

No caso dos sedimentos, e dada a sua maior estabilidade em termos geoquímicos, foi realizada apenas uma campanha de amostragem que coincidiu com a 1^a campanha de Novembro de 2017. Os procedimentos e técnicas analíticas utilizados na caracterização dos sedimentos encontram-se descritos no Capítulo III.

V.2. Análise granulométrica

A distribuição granulométrica de um sedimento é um parâmetro que pode fornecer informação relevante sobre a natureza dos seus protólitos e acerca das próprias características do agente erosivo (velocidade e dimensão da massa de água transportada). Para além disso, existe uma forte relação entre o tamanho das partículas e a composição em elementos traço dos sedimentos (e.g. Horowitz & Elrick, 1987; Ranasinghe *et al.*, 2002).

Os resultados das análises granulométricas encontram-se sintetizados na Tabela V.1. A maioria das amostras apresenta uma granulometria grosseira, pois contém mais de 50% de fracção superior a 2 mm. A sua representação no diagrama triangular de Folk (1954) mostra que quase todos os sedimentos se classificam como cascalhos arenosos, havendo uma amostra com granulometria mais grosseira (CSed4), que corresponde a cascalho e outra mais fina (CSed1), que se projecta no campo do cascalho areno-lodoso (Fig. V.1).

Tabela V.1: Resultados das massas e percentagens das diferentes fracções dos sedimentos obtidas por crivagem.

Amostras	<2mm	2-1mm	1mm-500µm	500-250 µm	250-125 µm	125-63 µm	>63 µm	Soma
Massa (g)								
CSed1	31,7	3,7	3,8	3,8	6,7	110,3	88,1	248,1
CSed2	583,2	328,9	76,1	6,3	0,6	0	0	995,1
CSed3	293,2	304,5	236,1	95,2	17,3	8,0	4,7	959,0
CSed4	853,6	81,0	34,8	16,9	6,5	3,2	2,7	998,7
CSed5	724,6	158,8	74,6	25,9	6,9	2,1	1,2	994,1
CSed6	683,7	208,7	74,1	22,1	6,4	2,8	2,0	999,8
CSed7	700,3	209,2	77,9	9,3	0,6	0,1	0	997,4
CSed8	491,0	379,7	113,7	13,3	1,8	0,5	0,6	1000,6
CSed9	708,5	182,7	80,6	17,3	3,6	1,8	1,8	996,3
Percentagem de massa (%)								
CSed1	12,8	1,5	1,5	1,5	2,7	44,5	35,5	100,0
CSed2	58,6	33,1	7,6	0,6	0,1	0,0	0,0	100,0
CSed3	30,6	31,8	24,6	9,9	1,8	0,8	0,5	100,0
CSed4	85,5	8,1	3,5	1,7	0,7	0,3	0,3	100,0
CSed5	72,9	16,0	7,5	2,6	0,7	0,2	0,1	100,0
CSed6	68,4	20,9	7,4	2,2	0,6	0,3	0,2	100,0
CSed7	70,2	21,0	7,8	0,9	0,1	0,0	0,0	100,0
CSed8	49,1	37,9	11,4	1,3	0,2	0,0	0,1	100,0
CSed9	71,1	18,3	8,1	1,7	0,4	0,2	0,2	100,0

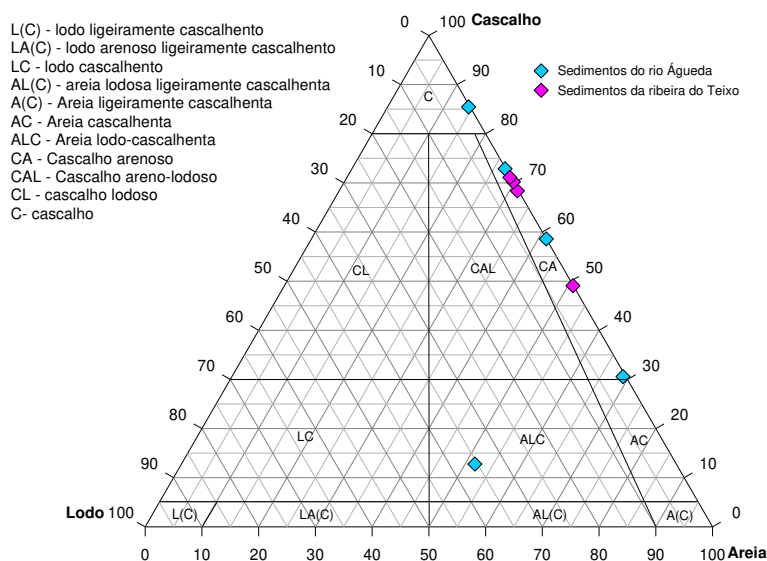


Figura V.1: Projectão das amostras estudadas no diagrama triangular de Folk (1954) para sedimentos grosseiros.

O traçado das curvas granulométricas (Fig. V.2) revela que, com excepção da amostra CSed1, todas as restantes amostras apresentam distribuições granulométricas análogas, correspondendo a sedimentos bem calibrados, com fracção grosseira dominante, o que aponta para um transporte selectivo e distâncias de transporte relativamente curtas. A amostra CSed 1 distingue-se de todas as outras pela sua

granulometria mais fina e menor grau de calibragem, indicando que o seu transporte esteve associado a fluxos ainda mais curtos e sem grande capacidade de selecção do material.

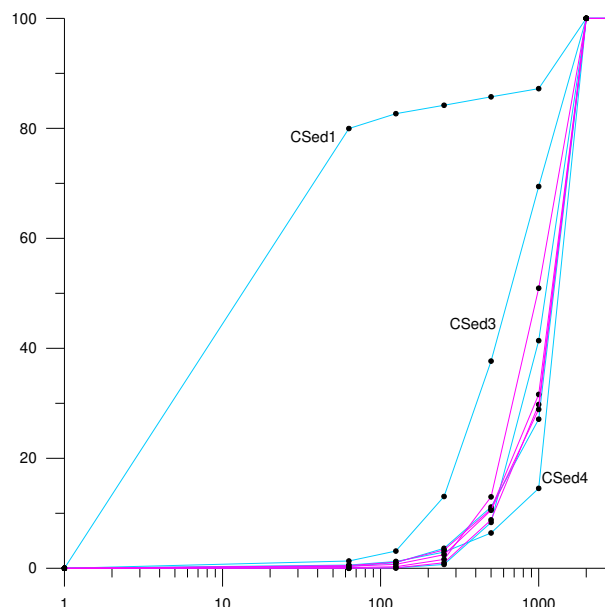


Figura V.2: Curvas granulométricas cumulativas das amostras estudadas.

Não se observam diferenças notórias em termos granulométricos entre os sedimentos do rio Águeda e da ribeira do Teixeira, o que poderá ser atribuído ao facto dos dois cursos de água drenarem o mesmo tipo de litologias e estarem ambos próximos das suas nascentes.

O ponto em que se colheu a amostra CSed1 está localizado na secção inicial do rio Águeda, em terrenos do CXG, sendo possível, por isso, que estes sedimentos tenham recebido uma maior contribuição das rochas envolventes.

V.3. Matéria orgânica

A presença de matéria orgânica (MO) pode exercer uma influência acentuada no comportamento dos solos e sedimentos, nomeadamente nas suas características físicas, químicas e biológicas. Os teores e composição da MO dependem das taxas de produção, alteração e decomposição de resíduos orgânicos, que, por sua vez, são condicionados por uma série de factores, como a temperatura e o pH (Nascimento *et al.*, 2010).

Nos sedimentos amostrados, os conteúdos em MO variam entre 0,24 e 7,91% (Tabela V.2) e podem ser considerados como muito baixos (<5 %) e baixos (6–15 %) tendo em consideração a classificação para solos de Varennes (2003). Em geral, o teor de matéria orgânica tende a aumentar com a diminuição da granulometria (Bordovskyi, 1965;

Varenes, 2003), o que permite explicar que os sedimentos em que dominam as fracções grosseiras, como acontece no presente caso, estejam fortemente empobrecidos em MO. Do mesmo modo, a elevação do teor em MO na amostra CSed1 pode ser atribuída à sua textura mais fina.

Tabela V.2: Teor de matéria orgânica presente nos sedimentos

Amostras	Matéria Orgânica (%)
CSed1	7,78
CSed2	0,36
CSed3	0,88
CSed4	1,89
CSed5	1,45
CSed6	0,63
CSed7	0,24
CSed8	0,42
CSed9	1,09
CSed1	7,91
CSed3	0,93
CSed8	0,38

V.4. Composição mineralógica

Os resultados obtidos por difracção de raios-X na fracção granulométrica inferior a 63 µm são apresentados na Figura V.3. Com base na análise dos difractogramas, foi possível identificar as principais fases mineralógicas presentes nesta fracção.

O quartzo, a plagioclase e a moscovite ocorrem como constituintes essenciais em todas as amostras estudadas. A plagioclase apresenta uma composição rica em albite, o que está de acordo com a informação disponível na bibliografia para a plagioclase existente nos granitos do Caramulo (Godinho, 1980). Verifica-se ainda que, com excepção das amostras CSed1 e CSed9, todos os sedimentos contêm feldspato potássico. A caulinite também está presente na maioria das amostras, embora em proporções residuais (Fig. V.3).

Ao longo da ribeira do Teixo, observa-se uma variação no perfil de alterabilidade dos sedimentos, de montante para jusante (CSed6 → CSed7 → CSed 8 e 9), marcada por uma diminuição no conteúdo em plagioclase e por um aumento na quantidade de caulinite (Fig. V.3).

No rio Águeda, esta situação não é tão evidente, porque algumas amostras foram colhidas em afluentes com uma expressão muito inferior à do curso de água principal. Nota-se, contudo, um incremento das proporções de caulinite, acompanhado pela diminuição

dos conteúdos em plagioclase da amostra CSed2 (colhida no troço mais oriental do rio) para a CSed4 (localizada mais a ocidente) (Fig. V.3).

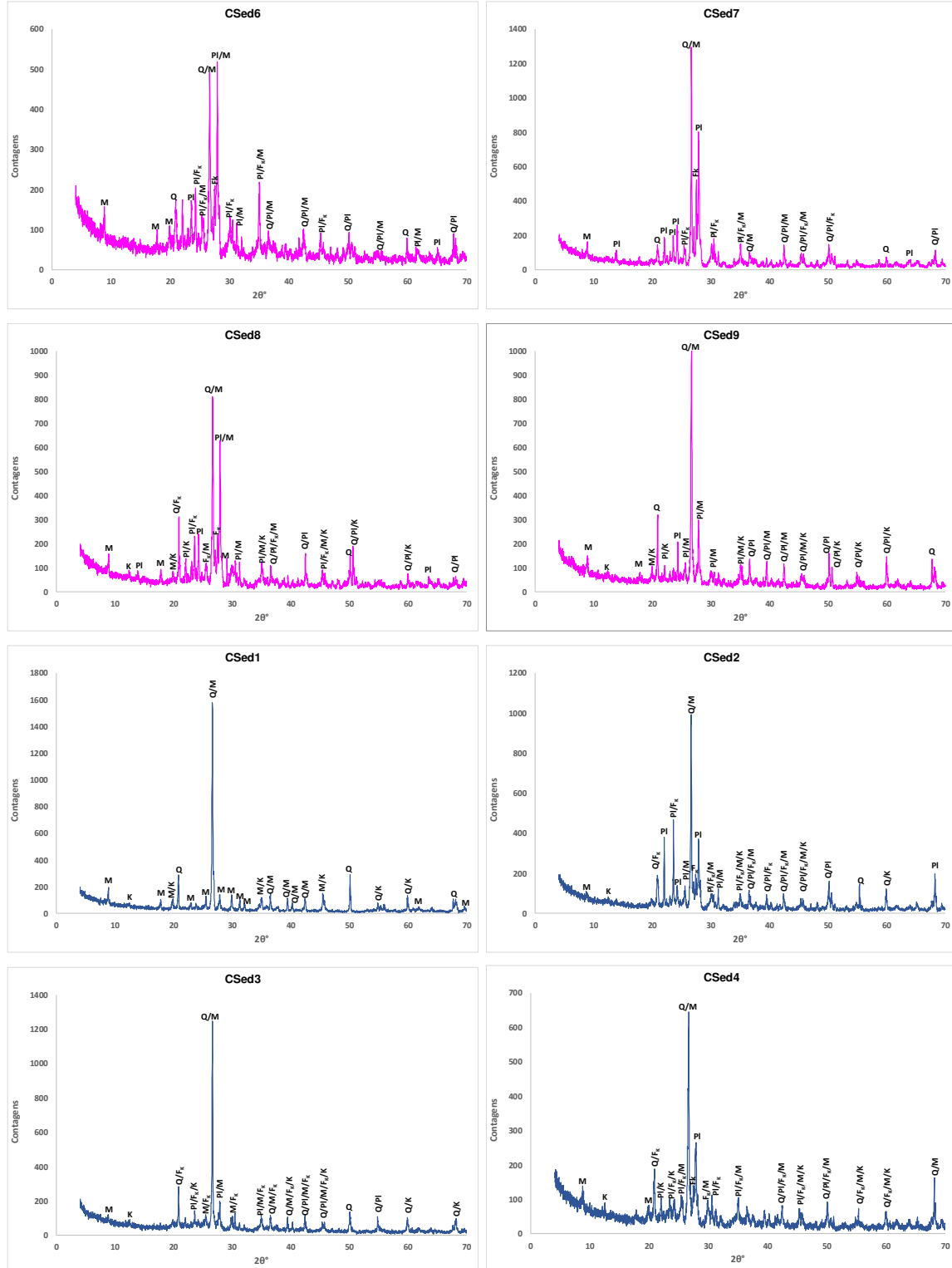


Figura V.3: Difractogramas das amostras de sedimentos (legenda na página seguinte).

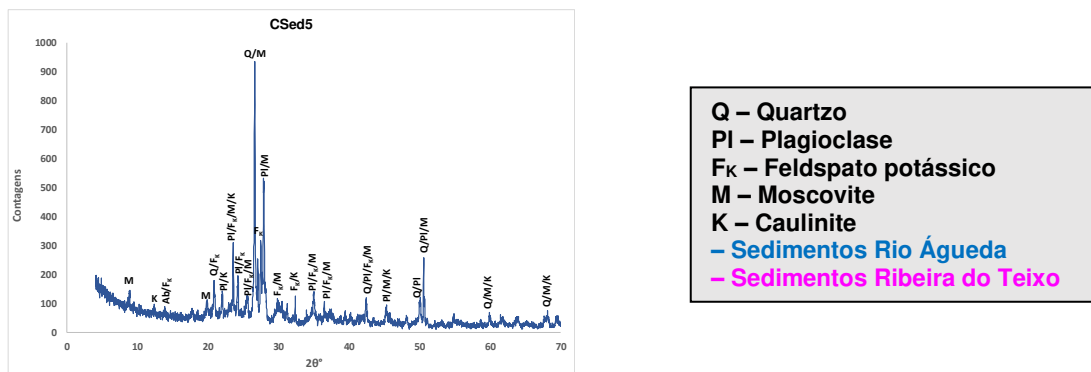


Figura V.3 (continuação): Difractogramas das amostras de sedimentos.

V.5. Geoquímica de elementos maiores (fracção inferior a 2 mm)

As composições em elementos maiores das amostras de sedimentos foram determinadas por FRX na UA, havendo quatro dessas amostras (CSed1, CSed2, CSed7 e CSed9), que foram também analisadas por ICP-AES no ACTLABS. Os resultados obtidos pelos dois métodos analíticos estão compilados na Tabela V.3.

Tabela V.3: Resultados dos elementos maiores obtidos por fluorescência de raios-X (FRX) e ICP-AES das amostras de sedimentos.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ T	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Dados FRX											
CSed1	55,91	19,56	6,55	0,05	0,93	0,19	0,32	3,30	0,72	0,23	12,24
CSed2	81,68	8,97	1,10	0,01	0,22	0,10	0,47	4,07	0,19	0,11	3,08
CSed3	77,62	11,80	1,53	0,02	0,34	0,20	0,75	4,96	0,25	0,17	2,35
CSed4	78,12	11,21	2,35	0,05	0,32	0,21	0,84	4,03	0,25	0,17	2,46
CSed5	82,85	9,34	0,56	0,01	0,09	0,07	0,70	4,31	0,11	0,12	1,83
CSed6	82,73	9,13	0,59	0,01	0,10	0,12	0,89	4,20	0,11	0,14	1,97
CSed7	85,62	8,17	0,57	0,01	0,10	0,09	0,58	3,76	0,11	0,11	0,88
CSed8	84,61	8,55	0,56	0,01	0,11	0,10	0,70	4,28	0,11	0,12	0,84
CSed9	81,43	10,01	1,16	0,02	0,17	0,09	0,82	3,62	0,17	0,14	2,34
Dados ICP-AES											
CSed1	56,31	19,22	6,32	0,046	1	0,2	0,77	3,16	0,689	0,21	12,85
CSed2	83,1	9,14	1,07	0,015	0,28	0,11	0,96	4,12	0,174	0,11	1,24
CSed7	85,4	8,33	0,55	0,012	0,14	0,1	1,1	3,79	0,1	0,11	0,92
CSed9	79,2	9,93	1,1	0,026	0,23	0,11	1,38	3,56	0,154	0,15	2,76

Dada a semelhança entre as análises químicas obtidas por FRX e ICP-AES, optou-se por usar os valores de FRX na caracterização geoquímica dos sedimentos colhidos, uma vez que abrangem um maior número de amostras (Tabela V.3).

As concentrações em elementos maiores reflectem, em grande parte, a composição mineralógica essencial dos sedimentos e podem, por isso, fornecer indicações importantes sobre a natureza dos substratos rochosos que lhes deram origem e dos processos de meteorização que os afectaram (Yang *et al.*, 2004). Constituem também um suporte para a validação dos dados mineralógicos obtidos por DRX, embora com algumas restrições, uma vez que as análises geoquímicas incidiram na fracção de granulometria inferior a 2 mm, enquanto os difractogramas foram realizados sobre a fracção inferior a 63µm.

Nos diagramas de variação química da Figura V.4, é possível verificar que a maioria dos sedimentos analisados possuem conteúdos bastante elevados em sílica ($\text{SiO}_2 > 75\%$), havendo apenas uma amostra (CSed1) com teores em SiO_2 claramente inferiores ($\text{SiO}_2 = 55,9\%$). Sendo o quartzo um dos principais constituintes minerais dos granitos do Caramulo e dos metassedimentos do CXG e dada a sua grande resistência à alteração, admite-se que a presença de concentrações de SiO_2 superiores a 75% em quase todos os sedimentos estudados traduza, em grande medida, a abundância desta fase mineral. A amostra CSed1 foi colhida em terrenos do CXG e distingue-se das restantes pela sua granulometria mais fina, pelo que é possível que o seu empobrecimento em SiO_2 se correlacione com a predominância de filossilicatos neste sedimento.

O alumínio varia entre 8,97% e 19,56% e define uma forte correlação negativa com o SiO_2 (Fig. V.4a; Tabela V.3). A sua variabilidade no conjunto das amostras estudadas parece reflectir o decréscimo das proporções relativas de aluminossilicatos primários (feldspatos e micas) e secundários (minerais de argila), com o aumento dos conteúdos em quartzo. Os elevados teores em Al_2O_3 registados na amostra CSed1, denotam bem o seu forte enriquecimento em filossilicatos (micas e minerais de argila) e constituem mais uma evidência da sua proveniência a partir dos metassedimentos do CXG, o que também é corroborado pelo aumento dos valores de perda ao rubro (LOI) nesta amostra (Tabela V.3).

O potássio e o sódio mostram alguma dispersão composicional (Figs. V.4b-c), particularmente nos termos mais ricos em SiO_2 , que poderá ser atribuída a oscilações nas proporções dos minerais contendo K (feldspato potássico e micas) e Na (plagioclase). Num ambiente dominado por rochas graníticas, é expectável que os sedimentos apresentem conteúdos variáveis em K_2O e Na_2O , pois os minerais silicatados presentes neste tipo de

substrato têm taxas de dissolução distintas e a intensidade das reacções de hidrólise pode variar de ponto para ponto.

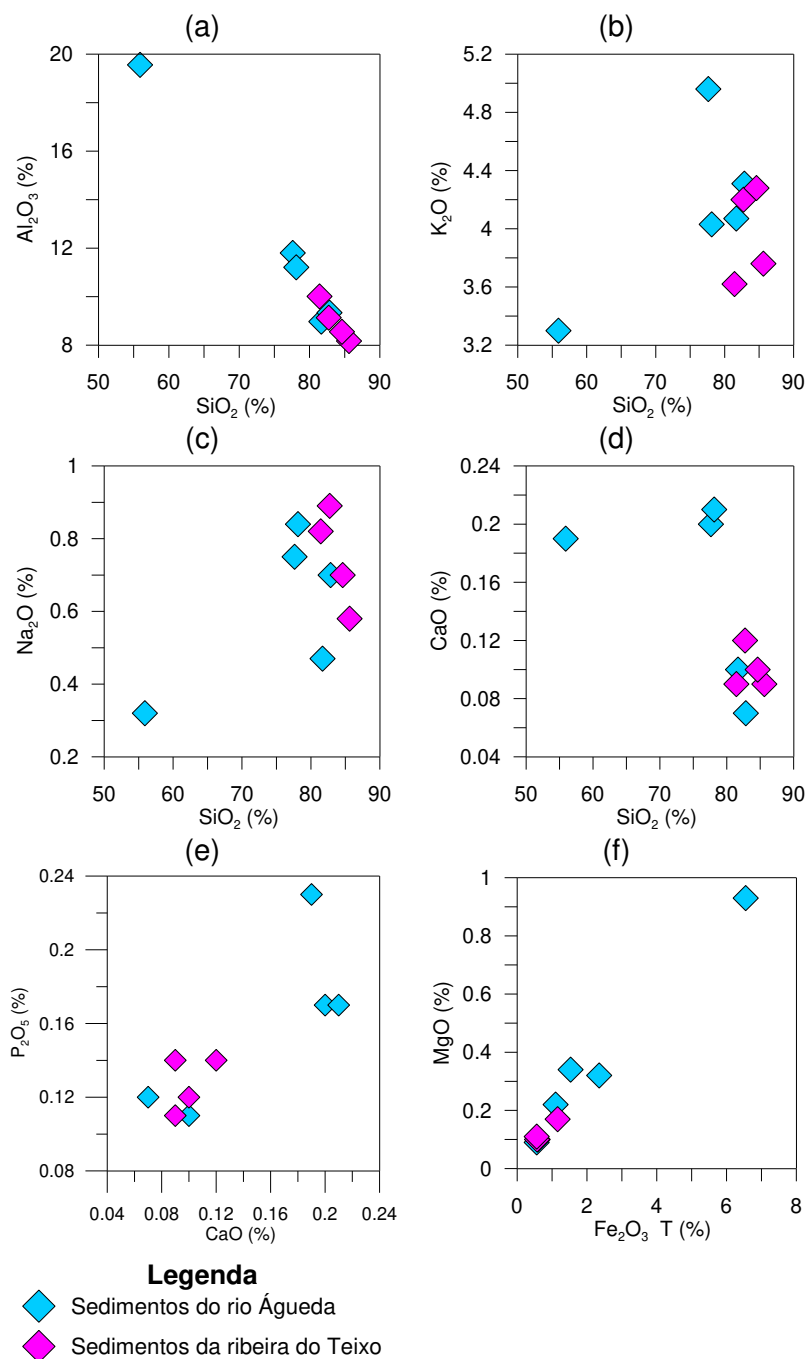


Figura V.4: Diagramas de variação de elementos maiores (a) Al_2O_3 vs SiO_2 ; (b) K_2O vs. SiO_2 ; (c) Na_2O vs SiO_2 ; (d) CaO vs SiO_2 ; (e) P_2O_5 vs CaO ; (f) Fe_2O_{3T} vs MgO .

Tal como o potássio e o sódio, o cálcio exibe um comportamento algo errático nos sedimentos estudados (Fig. V.4d), que poderá ser devido, pelo menos em parte, a

diferenças nos seus conteúdos em plagioclase. Existem, no entanto, três amostras (CSed1; CSed3 e CSed4) que se destacam claramente das restantes pelos seus altos teores em cálcio (Fig. V.4d), o que sugere que estes sedimentos possam conter proporções significativas de uma fase rica em Ca. O facto destas amostras também possuírem concentrações bastante elevadas em P_2O_5 , e de haver uma correlação positiva entre o cálcio e o fósforo (Fig. V.4e), é consistente com a ocorrência de apatite e sugere que esta fase controlou, em grande medida, o comportamento dos dois elementos nos sedimentos.

Como seria de esperar, os teores em ferro e magnésio são geralmente baixos nos sedimentos estudados ($Fe_2O_{3T} < 2,35\%$; $MgO < 0,34\%$; Tabela V.3), exceptuando no caso da amostra CSed1, que apresenta valores bastante superiores de Fe_2O_{3T} e MgO ($Fe_2O_{3T} = 6,55\%$; $MgO = 0,93\%$). A biotite (clorite) ocorre em quantidades relativamente pequenas nos granitos do Caramulo, mas pode estar presente em proporções elevadas nos metassedimentos do CXG. Admite-se, por isso, que as diferenças nas concentrações em ferro e magnésio entre os sedimentos amostrados (Fig. V.4f) estejam essencialmente relacionadas com variações nos conteúdos desta fase mineral, ou dos minerais que resultam da sua alteração (clorite; óxidos e hidróxidos de Fe). Cabe salientar ainda que as amostras associadas ao rio Águeda estão tendencialmente mais enriquecidas em Fe e Mg do que as da ribeira do Teixo, o que parece evidenciar uma maior contribuição de sedimentos derivados da meteorização dos materiais do CXG.

V.6. Geoquímica de elementos traço

Contrariamente aos elementos maiores, os elementos traço não constituem, em geral, minerais próprios, sendo incorporados em pequenas proporções na estrutura cristalina das fases essenciais. Apesar de estarem presentes em concentrações inferiores a 0,1% na maioria das rochas e minerais, o estudo dos elementos traço tem vindo a adquirir uma importância crescente na identificação e na caracterização de processos petrológicos.

V.6.1 Terras Raras

As composições em terras raras obtidas em quatro dos sedimentos estudados (CSed1, CSed2, CSed8 e CSed9) estão compiladas na Tabela V.4 e os seus perfis de REE, normalizados para o meteorito condritico de Evensen *et al.* (1978) e para o NASC (Taylor & McLennan, 1985) encontram-se ilustrados na Figura V.5.

Como se pode observar no diagrama da Figura V.5a, a amostra CSed1 distingue-se de todas as outras por apresentar um perfil de terras raras caracterizado por: (a) um

marcado enriquecimento em REE, (b) fraco fracionamento das terras raras leves (LREE) em relação às terras raras pesadas (HREE) e (c) uma anomalia negativa de Eu de pequena amplitude. A notável coincidência entre o seu perfil e a composição do NASC vem corroborar a hipótese destes sedimentos terem uma origem exclusivamente metassedimentar.

Tabela V.4: Teores de Terras Raras (ppm) nos sedimentos analisados.

Elemento	Limite de detecção	Método de análise	CSed1	CSed2	CSed7	CSed9
La	0,05	FUS-MS	39,300	12,600	7,370	7,940
Ce	0,05	FUS-MS	80,300	27,800	17,200	17,100
Pr	0,01	FUS-MS	9,120	3,400	2,100	2,060
Nd	0,05	FUS-MS	35,300	14,600	8,260	8,070
Sm	0,01	FUS-MS	7,010	2,870	1,610	2,010
Eu	0,005	FUS-MS	1,520	0,334	0,156	0,172
Gd	0,01	FUS-MS	6,090	1,520	1,000	1,370
Tb	0,01	FUS-MS	1,060	0,170	0,120	0,170
Dy	0,01	FUS-MS	6,410	0,740	0,430	0,880
Ho	0,01	FUS-MS	1,160	0,130	0,060	0,160
Er	0,01	FUS-MS	3,380	0,370	0,150	0,410
Tm	0,005	FUS-MS	0,510	0,055	0,021	0,060
Yb	0,01	FUS-MS	3,740	0,350	0,140	0,370
Lu	0,002	FUS-MS	0,568	0,044	0,018	0,051

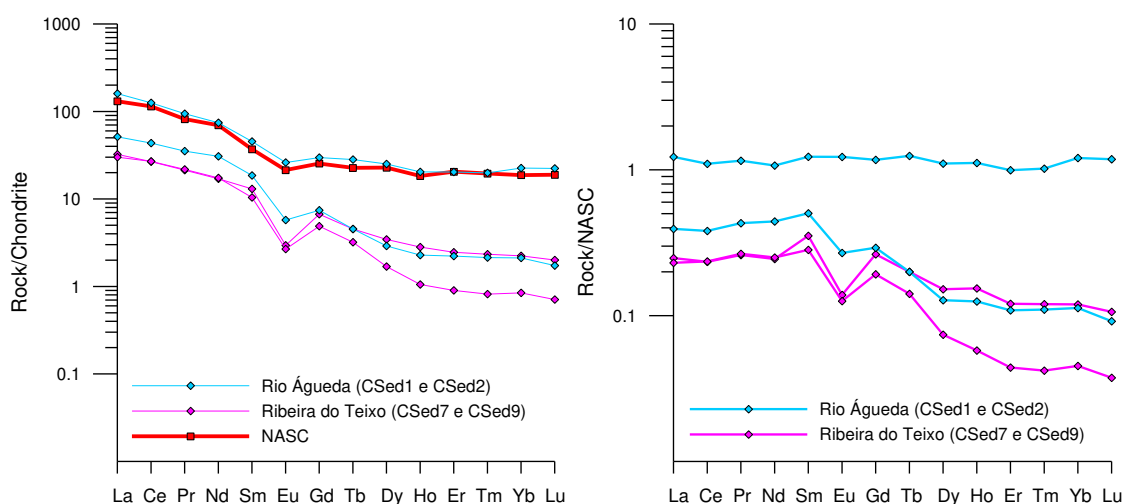


Figura V.5: Perfis de REE para as amostras de sedimentos. (a) Perfis de REE normalizados para o meteorito condrito (Evensen *et al.*, 1978); (b) Perfis de REE normalizados para a composição do NASC (Taylor & McLennan, 1985)

Em contraste, as amostras CSed2, CSed7 e CSed9 exibem perfis subparalelos entre si e ligeiramente mais empobrecidos em REE, em que é evidente um maior fraccionamento das LREE em relação às HREE e uma anomalia negativa de Eu muito mais

pronunciada. O comportamento das terras raras nestes sedimentos é semelhante ao observado em rochas graníticas (Condie, 1993), indiciando a forte influência dos granitos do Caramulo na génese destes sedimentos, particularmente nos que estão associados às drenagens da ribeira do Teixo. As relações descritas estão também bem patentes nos diagramas de REE normalizados para o NASC (Fig. V.5b).

V.6.2 Diagramas multielementares

Os diagramas multielementares normalizados permitem analisar, de uma forma condensada, o comportamento de elementos vestigiais com diferentes graus de incompatibilidade, projectando num único gráfico as concentrações de vários elementos traço, depois de normalizadas para um reservatório de referência (e.g. NASC) e tendo o cuidado de ordenar os elementos por ordem decrescente do seu grau de incompatibilidade.

Com base nos dados obtidos por ICP-MS (Tabela V.5), construíram-se os perfis multielementares para os sedimentos analisados, usando a composição do NASC como factor de normalização (Fig. V.6).

Tabela V.5: Composição em elementos traço (ppm) dos sedimentos analisados.

Elemento	Limite de detecção	Método de análise	CSed1	CSed2	CSed7	CSed9
Ba	2	FUS-ICP	620	309	203	108
Rb	1	FUS-MS	128	196	217	245
Th	0,05	FUS-MS	11,3	8,21	5,28	4,05
K ₂ O	0,01	FUS-ICP	3,16	4,12	3,79	3,56
Nb	0,2	FUS-MS	11	2,5	2,6	3,3
Ta	0,01	FUS-MS	0,94	0,44	0,57	0,89
La	0,05	FUS-MS	39,3	12,6	7,37	7,94
Ce	0,05	FUS-MS	80,3	27,8	17,2	17,1
Sr	2	FUS-ICP	66	35	26	17
Nb	0,2	FUS-MS	11	2,5	2,6	3,3
P ₂ O ₅	0,01	FUS-ICP	0,21	0,11	0,11	0,15
Sm	0,01	FUS-MS	7,01	2,87	1,61	2,01
Zr	1	FUS-ICP	185	58	36	36
Hf	0,1	FUS-MS	5,7	1,5	1	1,2
Ti	0,05	FUS-MS	0,52	1,17	1,4	1,58
Tb	0,01	FUS-MS	1,06	0,17	0,12	0,17
Y	0,5	FUS-MS	34,2	3,8	1,7	4,4
Yb	0,01	FUS-MS	3,74	0,35	0,14	0,37

Nos diagramas multielementares da Figura V.6, a amostra CSed1 volta a destacar-se das restantes por exibir um perfil muito análogo ao do NASC, confirmando a sua proveniência sedimentar. Já as amostras CSed2, CSed7 e CSed9 apresentam perfis tendencialmente subparalelos, caracterizados por: (a) elevadas razões entre os elementos de grande raio iónico (LILE – Ba, Rb, Th, K) e os elementos de grande força de campo

(HFSE – REE, Zr, Hf, Ti, Y); (b) anomalias positivas de K e Rb e (c) anomalias negativas de Ba e Sr. Enquanto o elevado grau de paralelismo entre os seus perfis aponta para uma origem comum, as suas composições em elementos traço são típicas de sedimentos derivados de protólitos ígneos muito diferenciados, como é o caso dos granitos (e.g. Hanson, 1978; Faure, 1986).

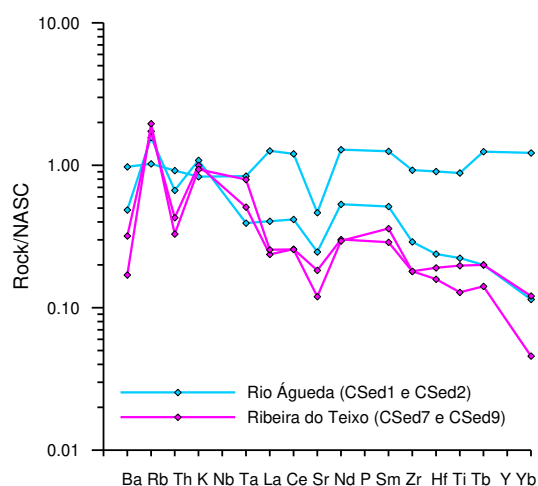


Figura V.6: Diagramas multielementares normalizados para o NASC dos sedimentos estudados.

O desenvolvimento de anomalias negativas de Ba e Sr é uma característica comum em magmas graníticos que sofreram cristalização fraccionada de plagioclase (Sr) e biotite (Ba), tendo ficado progressivamente mais enriquecidos em K e Rb (anomalias positivas), que são incorporados nas últimas fases minerais a cristalizar (feldspato potássico e moscovite).

Pode concluir-se, assim, que as assinaturas multielementares da maioria dos sedimentos estudados (exceptuando a amostra CSed1) são compatíveis com uma derivação a partir das rochas graníticas que afloram na região, embora não se exclua uma possível contribuição das formações metassedimentares do CXG.

Capítulo VI – Geologia Isotópica

Este capítulo está dividido em duas partes: na primeira parte, abordam-se brevemente os conceitos e princípios em que se baseia a Geologia Isotópica, focando, em particular, o comportamento do sistema isotópico Rb-Sr, enquanto na segunda, se apresentam e interpretam os resultados isotópicos obtidos neste trabalho.

VI.1. Introdução

Os átomos são constituídos por um núcleo central ou nuclídeo, composto por prótons e neutrões, em volta do qual se movem os electrões (Faure, 1986; Chang, 2010). Os prótons são partículas com carga eléctrica positiva e os neutrões têm carga neutra, mas as suas massas são quase idênticas. Os electrões têm carga eléctrica negativa e uma massa cerca de 1840 vezes inferior à massa dos prótons e dos neutrões (Chang, 2010). Num átomo electricamente neutro, o número de prótons é igual ao número de electrões.

Define-se número atómico (Z) como o número de prótons que o átomo contém e número de massa (A) como o número total de neutrões (N) e prótons (Z) presentes no núcleo:

$$A = Z + N$$

Os átomos de um elemento podem não ter todos a mesma massa. Chamam-se isótopos de um elemento aos átomos desse elemento com o mesmo número atómico (Z) e diferente número de massa (A).

Embora o núcleo represente uma pequena porção do volume total do átomo, contém a maior parte da sua massa, porque é aí que residem os prótons e os neutrões. A estabilidade de qualquer núcleo é determinada pela diferença entre as forças de repulsão e de atracção que nele se fazem sentir. Se a repulsão se sobrepõe à atracção, o núcleo desintegra-se emitindo partículas e/ou radiação. Caso prevaleça a atracção, o núcleo é estável (Chang, 2010).

O processo através do qual os núcleos instáveis se transformam espontaneamente para alcançar uma configuração nuclear mais estável designa-se por decaimento radioactivo (Faure, 1986; Chang, 2010). Qualquer isótopo que sofra

decaimento radioactivo é chamado isótopo-pai ou radioactivo e o que resulta desse decaimento, isótopo-filho ou radiogénico.

Entre os mecanismos que levam os átomos dos isótopos radioactivos ou isótopos-pai a desintegrar-se são de destacar os seguintes: (a) emissão de partículas α , (b) emissão de partículas β , (c) emissão de raios γ (ondas electromagnéticas de muito curta distância), (d) emissão de positrões (antipartícula do electrão) e (e) captura electrónica (Chang, 2010).

VI.2. Equação fundamental da radioactividade

A lei fundamental do decaimento radioactivo estabelece que o número de átomos que se desintegram por unidade de tempo ($-dN/dt$) é proporcional ao número total de átomos radioactivos, N , ainda presentes no sistema ao fim do tempo t (Faure, 1986; Faure & Mensing, 2005):

$$-dN/dt = \lambda N \quad (\text{Equação 1})$$

onde dN/dt é a taxa de variação do número de átomos do isótopo-pai e o sinal menos (-) é requerido porque dN/dt diminui em função do tempo. A grandeza λ corresponde à constante de proporcionalidade e é designada por constante de decaimento, sendo característica de cada núcleo.

Integrando a equação 1, de $t = 0$ até t e de N_0 a N (onde N_0 corresponde ao número de átomos do isótopo radioactivo originalmente presentes no sistema, ou seja, no tempo $t = 0$), obtém-se:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{Equação 2})$$

em que N_0 é o número inicial de átomos radioactivos no tempo $t = 0$ e N é o número de átomos radioactivos no momento presente (t).

Por outro lado, sabe-se que o número total de átomos do isótopo-filho (D) presentes no sistema ao fim do tempo t corresponde ao número de átomos do isótopo-filho que existiam originalmente no sistema quando a rocha / mineral se formou (D_0), mais aqueles que foram produzidos pelo decaimento do isótopo-pai (N).

A relação entre os átomos do isótopo-pai e do isótopo-filho é conhecida por equação fundamental do decaimento radioactivo (Faure, 1986; Faure & Mensing, 2005) e é expressa pela seguinte relação:

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1) \quad (\text{Equação 3})$$

em que:

D – número de isótopos-filho presentes no sistema ao fim do tempo t

D_0 – número de isótopos-filho existentes inicialmente no sistema

N – quantidade de isótopos-pai remanescentes no sistema ao fim de um tempo t

λ – constante de decaimento

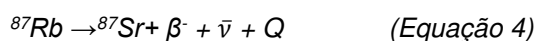
Em Geologia Isotópica, o pequeno grupo de isótopos radioactivos que ocorre naturalmente é o que se reveste de maior interesse. Estes nuclídeos estão presentes na natureza por várias razões: (a) ainda não terem completado o decaimento porque as suas taxas de desintegração são muito lentas (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{87}Rb , ^{40}K e outros); (b) serem resultantes do decaimento de outros átomos radioactivos com longas meias-vidas; (c) serem produzidos por reacções nucleares que ocorrem naturalmente ($^{14}_6\text{C}$, $^{10}_4\text{Be}$, $^{32}_{14}\text{Si}$ e outros) (Faure, 1986; Faure & Mensing, 2005).

VI.3. Sistema isotópico Rb-Sr

O rubídio (Rb) é um metal alcalino, com número atómico 37. Não forma minerais próprios, mas é facilmente incorporado na estrutura cristalina de minerais ricos em potássio (e.g. micas, feldspato potássico, minerais de argila), pois possui um raio iónico (1.48Å) semelhante ao do potássio (1.33Å) (Faure, 1986; Faure & Mensing, 2005).

Já o estrôncio (Sr) pertence ao grupo dos elementos alcalino-terrosos ($Z = 38$) e possui um raio iónico (1,13 Å) próximo do cálcio (0,99 Å). Por isso, o Sr tende a substituir o Ca em minerais como a plagioclase, apatite, gesso, anidrite, calcite, dolomite e aragonite (Faure, 1986). Embora com mais dificuldade, os iões de Sr^{2+} também podem substituir os iões de K^+ no feldspato potássico, sendo essa substituição controlada pela substituição de Si^{4+} por Al^{3+} por forma a assegurar a neutralidade da carga eléctrica (Faure, 1986; Faure & Mensing, 2005).

O rubídio tem dois isótopos naturais: o ^{85}Rb (estável) e o ^{87}Rb (instável), enquanto o estrôncio possui quatro isótopos naturais estáveis (^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr , ^{84}Sr). O ^{87}Rb é radioactivo e sofre um decaimento do tipo β para o isótopo-filho estável ^{87}Sr , com um tempo de meia-vida de aproximadamente 48,8 Ga.



onde $\bar{\nu}$ é o antineutrino do electrão e Q é a energia de decaimento.

A evolução do ^{87}Sr radiogénico em minerais ou rochas contendo rubídio pode ser descrita pela seguinte equação, derivada da lei fundamental da radioactividade (Faure, 1986; Faure & Mensing, 2005):

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_0 + ^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1) \quad (\text{Equação 5})$$

em que:

^{87}Sr – número total de átomos de ^{87}Sr presentes actualmente no sistema;

$^{87}\text{Sr}_0$ – número de átomos de ^{87}Sr que existiam originalmente no sistema;

^{87}Rb – número total de átomos de ^{87}Rb remanescentes no sistema no tempo t ;

t - idade da rocha / mineral, ou seja, o tempo decorrido desde a sua formação;

λ – constante de decaimento, com um valor de $1,42 \times 10^{-11} \text{ ano}^{-1}$ (Steiger & Jäger, 1977)

Usando o isótopo ^{86}Sr (estável) como factor de normalização, isto é, dividindo cada termo da equação 5 pelo número de átomos de ^{86}Sr , obtém-se:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}) (e^{\lambda t} - 1) \quad (\text{Equação 6})$$

A equação 6 constitui a base para a determinação de idades pelo método Rb-Sr e para a aplicação deste sistema isotópico como traçador de processos ambientais.

VI.4. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ como traçadores ambientais

Partindo da relação estabelecida na equação 6, é possível concluir que a quantidade de átomos de ^{87}Sr numa rocha ou mineral tende a aumentar com o tempo e com a quantidade de ^{87}Rb existente nessa rocha ou mineral na altura da sua formação.

Como foi referido anteriormente, o Sr^{2+} entra preferencialmente na estrutura cristalina de minerais ricos em Ca (plagioclase, apatite, gesso, anidrite, calcite, dolomite e aragonite), enquanto o Rb^+ mostra uma clara preferência pelos minerais ricos em K (feldspato potássico, biotite, moscovite, minerais de argila) (Faure, 1986; Faure & Mensing, 2005).

Deste modo, as rochas crustais mais antigas, contendo minerais com razões Rb/Sr altas tendem a apresentar assinaturas isotópicas de Sr fortemente radiogénicas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.709$), enquanto as rochas basálticas recentes (empobrecidas em Rb) são caracterizadas por razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ baixas ou muito baixas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.703\text{-}0.706$) e os calcários e sedimentos carbonatados (ricos em minerais portadores de Sr) exibem, em geral, razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ intermédias (entre 0.706 e 0.709) (e.g. Faure, 1986; Faure & Mensing, 2005; McNutt, 2000; Shand *et al.*, 2009).

Devido à sua elevada massa atómica, os isótopos de Sr não são significativamente afectados por fracionamento de massa durante os processos de meteorização química, sendo transferidos do substrato rochoso para as águas de circulação, solos, biosfera e cadeias alimentares sem modificação apreciável das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (e.g. Capo *et al.*, 1998; Shand *et al.*, 2009; Frey & Frey, 2011). As razões

isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ têm vindo, por isso, a ser aplicadas em numerosos estudos de hidrogeologia, meteorização química e génese de solos, na investigação de ecossistemas e no estabelecimento de correlações cronoestratigráficas em sedimentos marinhos (e.g. Capo *et al.*, 1998).

Embora a composição isotópica em Sr das águas superficiais e subterrâneas seja controlada, em grande medida, pela natureza das rochas que estão a sofrer alteração, a extensão com que o Sr é libertado para a água depende muito da cinética das reacções de dissolução mineral. Com efeito, a existência de contrastes acentuados de reactividade entre os diferentes minerais coexistentes na mesma rocha leva, em muitos casos, a um desfasamento entre as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas e da rocha-mãe (e.g. Shand *et al.*, 2009).

É consensualmente aceite que as reacções de hidrólise da plagioclase ocorrem a um ritmo mais rápido do que as de outros minerais portadores de ^{87}Sr (e.g. feldspato potássico e biotite) (Lasaga, 1984). Em sistemas geo-hidrológicos, onde ocorre lixiviação preferencial desta fase mineral, as águas tenderão a apresentar composições isotópicas de Sr pouco radiogénicas, pois a plagioclase apresenta razões Rb/Sr e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inferiores às do feldspato potássico e da biotite. Por outro lado, as reacções de dissolução do feldspato potássico e da biotite traduzir-se-ão num aumento dos valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas (e.g. Åberg *et al.*, 1989; Blum *et al.*, 1993; Bullen *et al.*, 1996; Négrel *et al.*, 2001; Blum & Erel, 2005; Shand *et al.*, 2009).

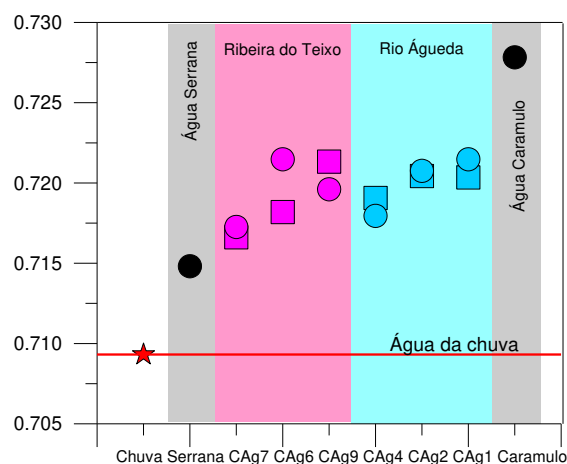
Os “inputs” atmosféricos, o tempo de residência e a contaminação antropogénica são outros factores que podem influenciar as razões isotópicas de Sr em sistemas aquosos. Deste modo, a utilização dos isótopos de Sr como traçadores da origem e evolução de águas naturais e na caracterização de processos de mistura de águas com assinaturas isotópicas distintas requer um conhecimento aprofundado da composição isotópica da precipitação, da geologia e idade do substrato rochoso, das reacções de meteorização química que têm lugar na região e das potenciais fontes de contaminação antropogénica (Capo *et al.*, 1998; Shand *et al.*, 2009).

VI.5. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas estudadas

As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas nas amostras de águas superficiais, nas duas águas engarrafadas (Caramulo e Serrana) e na água da chuva estão compiladas na Tabela VI.1, ilustrando-se na Figura VI.1 a variabilidade isotópica no conjunto das amostras estudadas.

Tabela VI.1: Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de águas

Amostras		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro (2s)
1ª Campanha – estação seca (Novembro 2017)			
Rio Águeda	CAG1.1	0,720350	0,000022
Rio Águeda	CAG2.1	0,720431	0,000019
Rio Águeda	CAG4.1	0,719061	0,000022
Rib. Teixeira	CAG6.1	0,718187	0,000023
Rib. Teixeira	CAG7.1	0,716620	0,000029
Rib. Teixeira	CAG9.1	0,721328	0,000029
2ª Campanha – estação chuvosa (Abril 2018)			
Rio Águeda	CAG1.2	0,721476	0,000020
Rio Águeda	CAG2.2	0,720756	0,000020
Rio Águeda	CAG4.2	0,717952	0,000017
Rib. Teixeira	CAG6.2	0,721476	0,000020
Rib. Teixeira	CAG7.2	0,717262	0,000026
Rib. Teixeira	CAG9.2	0,719609	0,000019
Água da chuva	CAGC	0,709310	0,000018
Água Caramulo	Engarrafada	0,727827	0,000020
Água Serrana	Engarrafada	0,714812	0,000019

Figura VI.1: Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de águas

Cabe referir, em primeiro lugar, que a composição isotópica da amostra de água da chuva ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709310 \pm 18$) se situa dentro do intervalo de variação apresentado por outros autores para a precipitação no território continental português ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708965 \pm 31 - 0,710345 \pm 38$; Ribeiro *et al.*, 2014) e é muito próxima da encontrada na água do mar ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70918 \pm 1$, Faure & Mensing, 2005). Esta semelhança sugere que os sais de origem marinha constituem a principal fonte de

espécies dissolvidas na água da chuva da região estudada, em conformidade com as conclusões retiradas no Capítulo IV.

Ao atingir o solo, uma parte da água da chuva é devolvida à atmosfera por evaporação, outra parte infiltra-se em profundidade e outra parte escorre à superfície, alimentando directamente os lagos, riachos, rios, mares e oceanos. A água da chuva representa, por isso, uma componente essencial tanto das águas de escorrência superficial, como das águas subterrâneas.

No entanto, como se pode observar na Tabela VI.1 e na Figura VI.1, todas as águas superficiais amostradas apresentam valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ superiores aos da água da chuva, o mesmo acontecendo com as duas amostras de águas subterrâneas, demonstrando que, além da precipitação, estas águas receberam uma contribuição significativa de Sr radiogénico da matriz rochosa por onde circulam.

Sendo a região do Caramulo constituída essencialmente por metassedimentos do CXG e por granitóides Variscos, é pouco plausível que se tenha atingido o equilíbrio isotópico água – rocha total durante os processos de meteorização química, pois os minerais presentes neste tipo de litologias têm velocidades de dissolução muito diferentes. Com efeito, a existência de um claro desfasamento entre as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medidas nas águas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71481\text{-}0,72783$) e as das rochas graníticas e metamórficas encaixantes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,74866\text{-}0,84739$) mostra bem que o equilíbrio isotópico água – rocha total não foi atingido e leva a supor que as assinaturas isotópicas das águas deverão ter sido condicionadas pela dissolução de fases minerais específicas.

Todas as fácies graníticas do plutonito do Caramulo possuem quartzo, feldspato potássico, plagioclase (albite) como constituintes dominantes e quantidades menores de micas (biotite e moscovite). Por outro lado, os metassedimentos do CXG são caracterizados por um acentuado predomínio de filossilicatos. Nestas rochas, o quartzo é sempre uma fase modalmente importante, a plagioclase é escassa e o feldspato potássico está ausente.

Dos minerais presentes nestas litologias, o quartzo é o mineral mais resistente à alteração e não incorpora Sr nem Rb na sua estrutura, pelo que a sua influência na composição isotópica das águas pode ser considerada nula. Já a plagioclase é a fase mais facilmente hidrolisável, seguindo-se-lhe a biotite, o feldspato potássico e a moscovite. Devido à sua marcada preferência pelo Sr, a plagioclase tende a apresentar razões Rb/Sr e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais baixas do que o feldspato potássico e muito inferiores às

da moscovite e da biotite (e.g. Åberg *et al.*, 1989; Blum *et al.*, 1993; Bullen *et al.*, 1996; Négrel *et al.*, 2001; Blum & Erel, 2005; Shand *et al.*, 2009).

Quando se comparam as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas analisadas com os dados existentes na bibliografia para os diferentes minerais existentes em granitóides variscos da Zona Centro Ibérica (Tabela VI.2), verifica-se que as composições isotópicas das águas superficiais e subterrâneas do Caramulo ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71481\text{--}0,72783$) são muito menos radiogénicas do que as da microclina, biotite e moscovite e se encontram dentro do intervalo de valores definido pelas plagioclases ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71261\text{--}0,73639$).

Tabela VI.2. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e concentrações de Sr em minerais de rochas graníticas Variscas (extraído de Brough, 1990; Marques *et al.*, 2012)

Mineral	Unidade	Tipo litológico	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Microclina*	Gr. Vilarelho da Raia	Granito de duas micas	152	0,76359
Plagioclase*	Gr. Vilarelho da Raia	Granito de duas micas	108	0,72087
Moscovite*	Gr. Vilarelho da Raia	Granito de duas micas	26	0,84459
Biotite*	Gr. Vilarelho da Raia	Granito de duas micas	11	4,18370
Microclina*	Gr. Vidago	Granito de duas micas	101	0,75644
Plagioclase*	Gr. Vidago	Granito de duas micas	75	0,71261
Moscovite*	Gr. Vidago	Granito de duas micas	12	2,43938
Biotite*	Gr. Vidago	Granito de duas micas	108	0,70948
Plagioclase**	Gr. Valpaços	Granito de duas micas	131	0,726359
Plagioclase**	Gr. Cabezeiras Basto	Granito de duas micas	118	0,716873
Plagioclase**	Gr. Ribeira de Pena	Granito de duas micas	157	0,736393
Plagioclase**	Gr. Lebução	Granito de duas micas	102	0,727095

* - dados de Marques *et al.* (2012); ** - dados de Brough (1990).

O elevado grau de sobreposição entre as assinaturas isotópicas de Sr das águas estudadas e as da plagioclase vem, assim, apoiar a hipótese de a decomposição desta fase mineral ter sido o principal mecanismo de interação água-rocha que ocorreu na região.

No seu conjunto, as amostras de águas superficiais apresentam uma grande uniformidade de composições isotópicas, não havendo diferenças significativas entre as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das drenagens associadas ao Rio Águeda e à Ribeira do Teixo, o que sugere que partilharam as mesmas fontes de Sr. É possível que as pequenas oscilações nos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nestas águas estejam relacionados com variações nas contribuições relativas do Sr atmosférico (água da chuva) e do Sr resultante da lixiviação da plagioclase.

Não pode excluir-se, contudo, a possibilidade destas águas terem recebido, em maior ou menor grau, um “input” adicional de Sr radiogénico proveniente das reacções de hidrólise de outras fases minerais (biotite e/ou feldspato potássico), até porque o tipo e intensidade das reacções de dissolução mineral podem variar de ponto para ponto, ao longo de um curso de água, mesmo que o substrato mineralógico se mantenha.

De notar que a água Serrana é, de todas as amostras estudadas, aquela que exhibe uma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais baixa ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71481$; Fig. VI.1). Tratando-se de uma água de circulação subterrânea, com um tempo de residência mais longo, seria de esperar que a sua composição isotópica fosse tendencialmente mais radiogénica do que as águas de escorrência superficial. O facto de tal não acontecer parece indicar que o sistema aquífero granítico ao qual esta água está associada é pouco profundo e contém essencialmente águas de infiltração, com assinaturas isotópicas semelhantes às das drenagens superficiais.

Por outro lado, a água do Caramulo mostra um carácter bastante mais radiogénico do que as restantes amostras ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,72783$; Fig. VI.1). A elevação das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nesta água poderá estar relacionada com a natureza granítico-sedimentar do ambiente em que circula, reflectindo uma maior contribuição das reacções de dissolução da biotite.

Em conclusão, os dados isotópicos obtidos revelam que as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas estudadas foram essencialmente controladas pela interacção entre águas meteóricas (precipitação local / escoamento) e as rochas silicatadas encaixantes e que as reacções de hidrólise da plagioclase desempenharam um papel dominante nestes processos (embora não se descarte um eventual envolvimento da biotite e do feldspato potássico nos processos de interacção água-rocha).

VI.6. Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos sedimentos de linhas de água

Para avaliar a influência das duas litologias dominantes na região do Caramulo (granitóides e metassedimentos do CXG) nas assinaturas isotópicas de Sr dos sedimentos de linhas de água, determinaram-se as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em cinco dos sedimentos amostrados (Tabela VI.3).

Como se pode observar na Figura VI.2a, os sedimentos associados à ribeira do Teixo (CSed7 e CSed9) apresentam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tipicamente mais elevadas do que os recolhidos no rio Águeda (CSed1, CSed2 e CSed4). Tendo em conta que a ribeira do Teixo nasce no interior do maciço granítico (granito do Caramulo) e circula através

da intrusão durante grande parte do seu percurso, enquanto o Rio Águeda atravessa as formações metassedimentares do CXG antes cruzar o contacto com o plutonito, é provável que as diferenças encontradas nestes dois grupos de sedimentos tenham sido essencialmente condicionadas por variações no tipo de substrato mineralógico.

Num trabalho da autoria de Tassinari *et al.* (1996) são apresentadas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, quer para os metassedimentos do CXG que afloram na região em estudo ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,73495\text{--}0,79150$), quer para as rochas graníticas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,77991\text{--}0,94273$). A projecção destes intervalos no diagrama da Figura VI.2a ilustra bem a existência de maiores afinidades isotópicas entre os sedimentos da ribeira do Teixo e os granitos do Caramulo e entre as dos sedimentos do Rio Águeda e as rochas do CXG.

Tabela VI.3: Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de sedimentos

Amostras		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro (2s)
Rio Águeda	CSed1	0,740830	0,000019
Rio Águeda	CSed2	0,782704	0,000017
Rio Águeda	CSed4	0,779678	0,000027
Rib. Teixo	CSed7	0,816674	0,000038
Rib. Teixo	CSed9	0,896726	0,000022

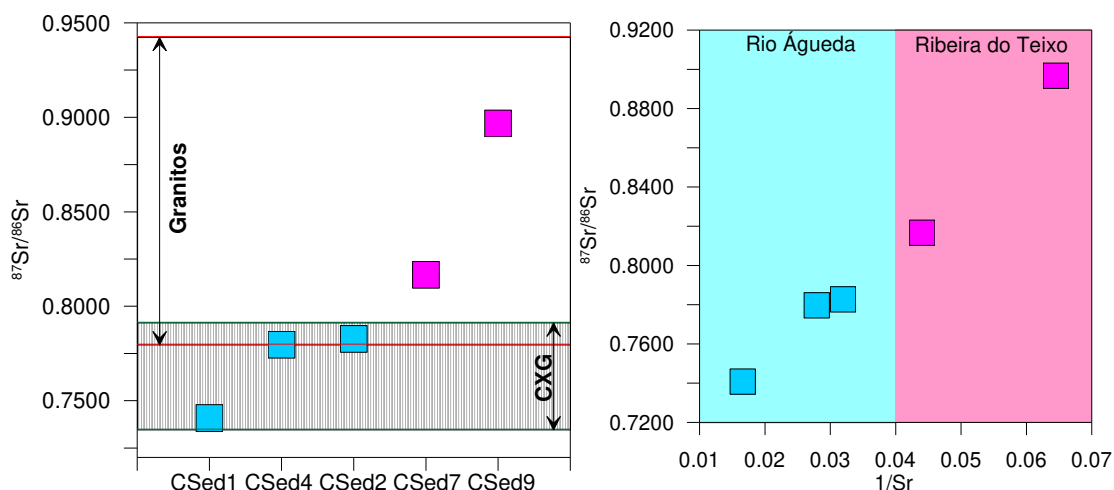


Figura VI.2: (a) Composições isotópicas das amostras de sedimentos. Neste diagrama projectaram-se também os valores mínimos e máximos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ determinados por Tassinari *et al.* (1996) em amostras dos granitos do Caramulo e das formações do CXG; (b) Diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}$ para as amostras de sedimentos.

Admite-se, por isso, que as assinaturas isotópicas dos dois grupos de sedimentos reflectem, em grande medida, a natureza dos protólitos a partir dos quais derivaram. É de realçar, contudo, que a presença de uma forte correlação linear entre as diferentes amostras no diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}$ (Fig. VI.2b) sugere que a sua

variabilidade isotópica pode resultar da mistura, em diferentes proporções, de materiais provenientes dos dois tipos de fontes (granitoides e metassedimentos).

Capítulo VII – Conclusões

Neste capítulo é feita uma síntese dos principais resultados geoquímicos e isotópicos obtidos para as águas e sedimentos de duas linhas de água principais (Rio Águeda e Ribeira do Teixo) e seus afluentes que drenam o Maciço granítico do Caramulo e o encaixante metassedimentar do CXG.

As águas superficiais que drenam a região de estudo apresentam mineralizações muito baixas (TDS = 9 - 151 ppm), valores de pH ligeiramente ácidos a neutros (pH 5,61 - 7,25) e são predominantemente do tipo cloretadas sódicas. A dominância do anião Cl^- e do catião Na^+ nestas águas sugere um *input* marinho, a partir do transporte de sais de cloreto de sódio por aerossóis provenientes da costa Atlântica. No entanto, e apesar dos tempos de residência das águas superficiais serem relativamente curtos, as composições químicas das águas indicam a ocorrência de interacção entre águas meteóricas e as rochas silicatadas do substrato, nomeadamente através de reacções de hidrólise da plagioclase e da biotite. Uma terceira fonte de origem antrópica (fertilizantes agrícolas) parece ter contribuído para as características químicas de algumas das águas colhidas, particularmente evidente na estação seca.

A presença de diferenças no quimismo entre as águas da ribeira do Teixo e do rio Águeda, sugere que o segundo teve uma maior influência por parte da biotite, apoiada pelos teores em potássio, magnésio e rubídio, e o envolvimento de plagioclases com composições mais cálcicas, o que está relacionado com os metassedimentos do CXG que são drenados a montante por esta linha de água. Por outro lado, a ribeira do Teixo é praticamente só influenciada pelo plutonito do Caramulo. O papel da plagioclase no quimismo das águas superficiais fica igualmente marcado pelas anomalias positivas de Eu verificadas nas águas superficiais amostradas.

Para além disso, foi possível evidenciar uma maior intensificação dos processos de lixiviação na estação chuvosa, promovida pela maior disponibilidade de água e velocidade de escoamento que favoreceu a dissolução de minerais através de uma maior exposição no processo de interacção água-rocha. Este aspecto é corroborado tanto pelo aumento generalizado das concentrações em REE, como pelas razões LREE/HREE baixas.

A nível isotópico, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medidas das águas de superfície são baixas, existindo um desfasamento entre as razões nas águas e as encontradas nas

rochas graníticas e metamórficas encaixantes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,73495-0,94273$), o que está relacionado com diferenças de reactividade dos seus principais constituintes minerais. No entanto, há um enriquecimento nestas razões para as águas superficiais em relação aos valores obtidos para a água da chuva, o que indica um aporte de Sr radiogénico para as águas superficiais com origem no substrato rochoso. Atendendo aos valores de razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de vários minerais constituintes de granitos variscos, verifica-se que plagioclase é o principal candidato como potencial fonte para as razões isotópicas determinados nas águas, o que é ainda reforçado por ser mais facilmente hidrolisável em relação aos restantes minerais dos granitos. Não se pode, contudo, excluir que as pequenas oscilações nos valores das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ possam ter outras fontes condicionadas por intensidades de dissolução pontualmente distintas (e.g. biotite e feldspato potássico), ou mesmo por “inputs” atmosféricos.

Globalmente, os sedimentos de linhas de água são bastante semelhantes entre si em termos de composição mineralógica e constituídos maioritariamente por quartzo, feldspatos, moscovite e caulinite. As diferenças pontuais residem nas proporções relativas de plagioclase, feldspato potássico e caulinite, que são bem evidenciadas nas variações da composição química dos elementos maiores. Tanto a mineralogia como a composição química (elementos maiores, traço e terras raras) reflectem os contributos dos encaixantes atravessados, ou seja, o granito, com excepção do sedimento CSed1 que tem uma marcada influência das rochas do CXG.

Os dados químicos dos sedimentos permitiram ainda corroborar algumas das interpretações feitas para as águas. As fases minerais com taxas de meteorização mais elevadas (plagioclase e biotite) exercem controlo na composição química destas águas ao contrário das fases minerais pouco solúveis (feldspatos potássicos e moscovite), que estão presentes nos sedimentos. Isto é reforçado no caso da biotite, a qual não foi identificada nos sedimentos, apesar de as análises indicarem esta como fonte química.

Tal como referido anteriormente, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos sedimentos expressam os contributos dos protólitos granítico e metassedimentar da região, traduzido por maiores razões na ribeira do Teixo, com influência predominantemente granítica, enquanto os valores do rio Águeda (mais baixos) reflectem também o contributo sedimentar. No entanto, em ambos os casos, a considerável variabilidade nas razões isotópicas indicia a mistura, em diferentes proporções, de materiais provenientes dos dois tipos de fontes (granitoides e metassedimentos).

BIBLIOGRAFIA

- Ábalos, B., Carreras, J., Druguet, E., Escuder Viruete, J., Pugnaire, M.T.G., Alvarez, S.L., Quesada, C., Fernández, L.R.R., Gil-Ibarguchi J.I. (2002). Variscan and Pre-Variscan Tectonics. In: Gibbons, W., Moreno, M.T. (Eds). The Geology of Spain. Geological Society of London, 649p.
- Åberg, G., Jacks, G., Hamilton, P.J. (1989). Weathering rates and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ ratios: an isotopic approach. *Journal of Hydrology* 109: 65–78.
- Almeida, A., Leterrier, J., Noronha, F., Bertrand, J.M. (1998). U-Pb zircon and monazite geochronology of the Hercynian two-mica granite composite pluton of Cabeceiras de Basto (Northern Portugal). *C.R. Acad. Sci. Paris* 326: 779-785.
- Antunes, I.M.H.R. (1999). Impacte ambiental de antigas explorações mineiras na região de Segura. Tese de Mestrado, Centro de Geociências, Departamento de Geociências, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 162 pp.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (1993). Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema, Rotterdam, 536p.
- Arthaud, F., Matte P. (1975). Les décrochements tardi-hercyniens du sud ouest de l'Europe. Géometrie et essai de reconstruction des conditions de la déformation. *Tectonophysics* 25: 139–171.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A. (2001). REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (3): 387-406.
- Ávila Martins, J. (1962). Contribuição para o conhecimento geológico da região do Caramulo. *Junta de Energia Nuclear, Mem.* 35, Lisboa: 123–227.
- Azevedo, M.R., Nolan, J. (1998). Hercynian late-post-tectonic granitic rocks from the Fornos de Algodres area (Northern Central, Portugal). *Lithos* 44: 1-20.
- Azevedo, M.R., Valle Aguado, B. (2006). Origem e instalação de granitóides variscos na Zona Centro-Ibérica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. e Kullberg, J.C. (Eds.). *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*, Univ. de Évora, 107-121.
- Azevedo, M.R., Valle Aguado, B. (2013). Origem e instalação de granitóides variscos na Zona Centro-Ibérica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. e Kullberg, J.C. (Eds.). *Geologia de Portugal, Volume I - Geologia Pré-mesozóica de Portugal*. Escolar Editora, II.1.7, 377-401.
- Baas Becking, L.G.M., Kaplan, I.R., Moore, D. (1960). Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *The Journal of Geology* 68 (3): 243-284.
- Banfield, J.P., Eggleton R.A. (1989) Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. *Clays Clay Miner.* 37: 113–127.

- Beetsma, J.J. (1995). The late Proterozoic / Paleozoic and Hercynian crustal evolution of the Iberian Massif, N Portugal. Tese de Doutoramento, Vrije Universiteit Amsterdam. 223p.
- Bestland, E., George, A., Green, G., Olifent, V., Mackay, D., Whallen, M. (2017). Groundwater dependent pools in seasonal and permanent streams in the Clare Valley of South Australia. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 9: 216–235.
- Blum, J.D., Erel, Y. (2005). Radiogenic isotopes in weathering and hydrology. In: Drever, J.I. (Ed), Surface and Ground Water, Weathering, and Soils. Treatise on Geochemistry, Elsevier, pp 365-392.
- Blum, J.D., Erel, Y., Brown, K. (1993). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of Sierra Nevada stream waters: Implications for relative mineral weathering rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 5019–5025.
- Bordovsky, O.K. (1965). Accumulation of organic matter in bottom sediments. *Mar. Geol.* 3: 33-82.
- Brookins, D.G. (1989). Aqueous geochemistry of rare earth elements. In Lippin, B.R. and McKay, G.A. (Eds), Reviews in Mineralogy: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (eds.) 21, pp 201–223.
- Brough N. (1990). Peraluminous Granites in Central Northern Portugal. Ph.D. Thesis, Department of Earth Sciences, Open University, 434p.
- Brum Ferreira, A. (1978). Planaltos e montanhas do Norte da Beira. Estudo de Geomorfologia. Memórias do Centro de Estudos Geográficos, nº 4, Centro de Estudos Geográficos, Lisboa 374p.
- Bullen, T.D., Krabbenhoft, D.P., Kendall, C. (1996). Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 1807–1821.
- Bunce, N.J. (1993). Introduction to Environmental Chemistry. Wuerz Publishing, Winnipeg, 257p.
- Burg, J.P., Iglesias Ponce de León, M., Laurent, P., Matte, P., Ribeiro, A. (1981). Variscan intracontinental deformation: The Coimbra-Córdoba shear zone (SW Iberian Peninsula). *Tectonophysics* 78: 161-177.
- Capdevila, R., Floor, P. (1970). Les différents types de granites hercyniens et leur distribution dans le NW de l'Espagne. *Bol. Geol. Min. España* 81/2-3: 215-225.
- Capdevila, R., Corretgé, L., Floor, P. (1973). Les granitoides varisques de la Meseta Ibérique. *Bull. Soc. Géol. France* 15: 209-228.
- Capo, R.C., Stewart, B.W., Chadwick, O.A. (1998). Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* 82: 197–225.
- Castro, A., Patino Douce, A.E., Corretgé, L.G., de la Rosa, J., El Biad, M., El Hmidi, H. (1999). H-type (hybrid granitoids): a proposed revision of the granite type classification and nomenclature. *Contrib. Mineral. Petrol.* 135: 255-276
- Chang, R. (2010). Chemistry. MacGraw-Hill, New York, 10ª edição, 1170p.

- Chen, L., Ma, T., Du, Y., Xiao, C. (2017). Dissolved rare earth elements of different waters in Qaidam Basin, northwestern China. *Procedia Earth and Planetary Science* 17: 61-64.
- Chichorro, M., Solá, A.R., Pereira, M.F., Linnemann, U., Hofmann, M., Silva, J. (2011). Fragmentation of Neoproterozoic magmatic arcs along the northern Gondwana margin in the Late Ediacaran (SW Iberia). Abstract Volume, Gondwana 14, East meets West, Búzios, Rio de Janeiro, Brasil.
- Condie, K.C. (1993). Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology* 104: 1-37.
- Costa M.M., Neiva, A.M.R., Azevedo, M.R., Corfu, F. (2014). Distinct sources for syntectonic Variscan granitoids: Insights from the Aguiar da Beira region, Central Portugal. *Lithos* 197: 83-98.
- Custódio, E., Llamas, M.R. (1983). Hidrología Subterránea. Ediciones Ómega, S. A., Barcelona, 2ª Edição, Tomo I., 1157p.
- Dallmeyer, R.D., Martínez Catalán, J.R., Arenas, R., Gil Ibarguchi, J.I., Gutiérrez-Alonso, G., Farias, P., Bastida, F., Aller, J. (1997). Diachronous Variscan tectonothermal activity in the NW Iberian Massif: evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of regional fabrics. *Tectonophysics* 277: 307-337.
- Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, Diário da República, N.º 176-I Série-A. Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático.
- Dias, G. (2001). Fontes de granitóides Hercínicos da Zona Centro-Ibérica (Norte de Portugal): evidências isotópicas (Sr, Nd). *Mem. Acad. Ciências de Lisboa XXXIX*: 121-143.
- Dias, G., Leterrier, J. (1994). The genesis of mafic-felsic plutonic associations: A Sr and Nd isotopic study of the Hercynian Braga granitoid massif (Northern Portugal). *Lithos* 32: 207-223.
- Dias, G., Simões, P.P., Ferreira, N., Leterrier, J. (2002). Mantle and Crustal Sources in the genesis of Late-Hercynian Granitoids (NW Portugal): Geochemical and Sr-Nd Isotopic Constraints. *Gondwana Research* 5: 287-305.
- Dias, R. (1994). Regimes de deformação no autóctone da Zona Centro-Ibérica: importância para a compreensão da génese do Arco Ibero-Armoricano. Tese de Doutoramento. Universidade de Lisboa, 278p.
- Dias, R. (1998). Estrutura varisca do autóctone do Terreno Ibérico Português. Comunicações Instituto Geológico e Mineiro, Portugal 85: 29-38.
- Dias, R., Ribeiro, A. (1995). The Ibero-Armorican Arc: a collisional effect against an irregular continent? *Tectonophysics* 246: 13-128.
- Dias, R., Coke, C., Ribeiro, A. (2006). Da deformação da Serra do Marão ao zonamento do autóctone da Zona Centro-Ibérica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds). *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*, Évora, Universidade de Évora, pp 35-61.

- Dias, R., Ribeiro, A., Coke, C., Pereira, E., Rodrigues, J., Castro, P., Moreira, N., Rebelo, J. (2013). Evolução estrutural dos sectores setentrionais do autóctone da Zona Centro-Ibérica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds.), *Geologia de Portugal, Volume I - Geologia Pré-mesozóica de Portugal*, Escolar Editora, pp 73–147.
- Dias, R., Ribeiro, A., Romão, J., Coke, C., Moreira, N. (2016). A review of the arcuate structures in the Iberian Variscides; constraints and genetical models. *Tectonophysics* 681: 170-194.
- Dias da Silva, I. (2013). *Geología De Las Zonas Centro Ibérica Y Galicia – Trás – Os - Montes En La Parte Oriental Del Complejo De Morais, Portugal/España*. Tese de Doutoramento. Universidad de Salamanca, 391p.
- Díez Balda, M.A., Vegas, R., González Lodeiro, F. (1990). Central Iberian Zone: Structure. In: Dallmeyer, R.D., Martínez García, E. (Eds.). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 172-188.
- Edwards, A.C., Ferrier, R.C., Miller, J.D. (1992) The contribution of sulphate to total sulphur in a range of natural water samples. *Hydrological Sciences Journal*, 37 (3): 277-283.
- Elderfield, H., Greaves, M. J. (1982). The rare elements in seawater. *Nature* 296: 214-219.
- Escuder Viruete, J., Arenas, R., Martínez Catalán, J.R. (1994a). Tectonothermal evolution associated with Variscan crustal extension, in the Tormes Gneiss dome (NW Salamanca, Iberian Massif, Spain). *Tectonophysics* 238: 1-22.
- Escuder Viruete, J., Arenas, R., Martínez Catalán, J.R. (1994b). Evidencias metamórficas y estructurales de extensión tardiorogénica hercínica: el ejemplo del Domo Gneisico del Tormes (NO Salamanca). *Geogaceta* 16: 35-38.
- Escuder Viruete, J., Lindares, A., Arenas, R. (2000). P-T Paths Derived from Garnet Growth Zoning in an Extensional Setting: An Example from the Tormes Gneiss Dome (Iberian Massif, Spain). *Journal of Petrology* 41 (10): 1489-1515.
- Escuder Viruete, J., Díez Balda, M.A., Rubio Pascual, F., González Casado, J.M., Barbero, L., Martínez Poyatos, D., Villar Alonso, P., Martínez Catalán, J.R. (2004). La extensión varisca tardiorogénica y las deformaciones tardías. In: Vera, J.A. (Eds.), *Geología de España*, SGEIGME, Madrid, pp 87-92.
- Esteves, A.F., Valle Aguado, B., Azevedo, M.R. (2006). Metamorfismo Barroviano Varisco na Zona Centro-Ibérica: Novas Evidências na Cintura Metamórfica de Porto-Viseu. *Livro de Resumos do VII Congresso Nacional de Geologia, Estremoz* vol. I, pp 73-76.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O'Nions, R.K. (1978). Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42/8: 1199-1212.
- Farias, P., Gallastegui, G., González Lodeiro, F., Marquínez, J., Martín-Parra, L.M., Martínez Catalán, J.R., Pablo Maciá, J.G., Rodríguez-Fernandéz, L.R. (1987). Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estrutura de Galicia Central. *Mem. Mus. Lab. Miner. Geol.*, Fac. Ciênc. Univ. Porto 1: 411-431.
- Faure, G. (1986). *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons, New York, 2nd Ed., 589p.

- Faure, G., Mensing, T.M. (2005). *Isotopes: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken (NJ), 3rd Ed., 897p.
- Fernández-Suárez, J., Dunning, G.R., Jenner, G.A., Gutiérrez-Alonso, G. (2000). Variscan collisional magmatism and deformation in NW Iberia: constraints from U–Pb geochronology of granitoids. *Journal of the Geological Society of London* 157: 565–576.
- Ferreira, N., Iglesias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A. & Ribeiro, M.L. (1987). Granitóides da Zona Centro-Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. In: *Geologia de los granitoides e rocas asociadas del Macizo Hespérico*. Bea, F., Carnicero, A., Gonzalo, J.C., López Plaza, M. and Rodriguez Alonso, M.D. (Eds.) Editorial Rueda, Madrid, pp 37-53.
- Ferreira, N., Godinho M., Neves, L., Pereira, A., Sequeira, A., Castro, P., Bento dos Santos, T. (2010). Carta Geológica de Portugal, escala 1:50.000, folha 17-A (LNEG, Portugal).
- Fitzgerald, J.W. (1991). Marine aerosols: a review. *Atmospheric Environment* 25A (3/4): 533-545.
- Folk, R.L. (1954). The distribution between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature. *The Journal of Geology* 62 (4): 344-359.
- Frei, K.M., Frei, R. (2011). The geographic distribution of strontium isotopes in Danish surface waters - A base for provenance studies in archaeology, hydrology and agriculture. *Applied Geochemistry* 26: 326–340.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., Négrel, P. (1997). Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 142: 141-173.
- Godinho, M.M. (1974). Sobre o plutonometamorfismo da região de Guardão (Caramulo, Portugal). *Mem. Not., Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra* 78: 37-77.
- Godinho, M.M. (1980). O plutonito do Caramulo. *Mem. Not., Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra* 89-90, 269p.
- Gomes, M., Neiva, A. (2005). Geochemistry of granitoids and their minerals from the Rebordelo-Agrochão area, northern Portugal. *Lithos* 81: 235-254.
- Gopal, K. (2004). *Fundamentals of Water and Waste Water*, Ashish Publishing House. APH, New Delhi ISBN:81-7648-553-5.
- Gutiérrez-Marco, J.C., San José, M.A., Pieren, A.P. (1990). Post-Cambrian Paleozoic stratigraphy. In: Dallmeyer, R.D., Martínez García, E. (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer-Verlag, Germany, pp 160-171.
- Hanson, G.N. (1978). The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 38: 26-43.
- Hem, J.D. (1985). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. Third Edition, Water-Supply Paper 2254, U.S. Geological Survey, 263p.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry* 2(4): 437-451.

- Iglésias, M., Ribeiro, A. (1981). La zone de cisaillement ductile de Juzbado (Salamanca)-Penalva do Castelo (Viseu): Un linéament ancien reactivé pendant l'orogenese Hercynienne? *Comun. Serv. Geol. Portugal* 67 (1): 89-93.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Conde, L.N. (1974). Memória explicativa do Mapa Tectónico de la Peninsula Ibérica y Baleares (1: 1,000,000). *Inst. Geol. Min. España*, 113 p.
- Kelly, W.R., Panno, S.V., Hackley, K.C (2012). The sources, distribution and trends of chloride in the waters of Illinois. *Bulletin Illinois State Water Survey* B-74: 1-59.
- Langmuir, D. (1997). Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall, New Jersey, 600 p.
- Lasaga, A.C. (1984). Chemical Kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.* 89: 4009-4025.
- Lemos de Sousa, M.J., Wagner, R.H. (1983). General description of the terrestrial Carboniferous basins in Portugal and history of investigations. In: Sousa, M.J., Oliveira, J.S. (Eds), The Carboniferous of Portugal, *Mem. Serv. Geol. Portugal* 29: 117-121.
- Lotze, F. (1945). Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotektonische Forschungen* 6: 78-82. (tradução para castelhano de J.M. Rios).
- Mansilha, C., Duarte, C.G., Melo, A., Ribeiro, J., Flores, D., Espinha Marques, J. (2017). Impact of wildfire on water quality in Caramulo Mountain ridge (Central Portugal). *Sustainable Water Resources Management* 1-13.
- Marques, F., Mateus, A., Tassinari, C. (2002). The late-Variscan fault network in central-northern Portugal (NW Iberia): a re-evaluation. *Tectonophysics* 359: 255-270.
- Martínez Catalán, J.R., Martínez Poyatos, D., Bea, F. (2004). Zona Centroibérica: Introducción. In: Vera, J.A. (Eds.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, pp 68-69.
- Marques, J. M., Carreira, P. M. M., Goff, F., Eggenkamp, H. G. M., da Silva, M. A. (2012). Input of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and Sr geochemical signatures to update knowledge on thermal and mineral waters flow paths in fractured rocks (N Portugal). *Applied Geochemistry* 27(8): 1471–1481.
- Martínez Catalán, J. R., Arenas, R., Díaz García, F., González Cuadra, P., Gómez Barreiro, J., Abati, J., Castiñeiras, P., Fernández-Suárez, J., Sánchez Martínez, S., Andonaegui, P., González Clavijo, E., Díez Montes, A., Rubio Pascual, F., Valle Aguado, B. (2007). Space and time in the tectonic evolution of the northwestern Iberian Massif: Implications for the Variscan belt. In: Hatcher Jr., R.D., Carlson, M.P., McBride, J.H., Martínez Catalán, J.R. (Eds.), 4-D Framework of Continental Crust, *Geologic Society of America*, Boulder, pp 403-423.
- Martínez Poyatos, D., Gutiérrez Marco, J.C., Prado Alonzo, M.V., Rábano, I., Sarmiento, G.N. (2004). La Secuencia Paleozoica postcámbrica. In: Vera, J.A. (Eds.), *Geología de España*, SGE-IGME, Madrid, pp 81-83.
- McNutt, R.H. (2000). Strontium isotopes. In: Cook, P., Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic Publishers, Boston (MA), pp 233–260.

- Medina J (1996). Contribuição para o conhecimento da geologia do grupo das Beiras (CXG) na região do Caramulo-Buçaco (Portugal central). Tese de Doutoramento, Univ de Aveiro, Aveiro, 202p.
- Mendes Victor, L., Miranda, M., Matias, L. (1993). Crustal structure of western Iberia from geophysical studies. *Publ. Inst. Geog. Nac. España, Serie monográfica* 10: 179-196.
- Nascimento, P.C., Lani, J.L., Mendonça, E.S., Zoffoli, H.J.O, Peixoto, H.T. (2010). Teores e características da matéria orgânica de solos hidromórficos do Espírito Santo. *R. Bras. Ci. Solo* 34: 339-348.
- Négrel, P., Casanova, J., Aranyossy, J.F. (2001). Strontium isotope systematics used to decipher the origin of groundwaters samples from granitoids: The Vienne Case (France). *Chemical Geology* 177: 287–308.
- Négrel, Ph., Lemiére, B., Macchard de Grammond, H., Billaud, P., Sengupta, B. (2007). Hydrogeochemical processes, mixing and isotope tracing in hard rock aquifers and surface waters from the Subarnarekha River Basin, (east Singhbhum District, Jharkhand State, India). *Hydrogeology Journal* 15: 1535–1552.
- Neiva, A.M.R, Gomes, M.E.P. (2001). Diferentes tipos de granitos e seus processos petrogenéticos: granitos hercínicos portugueses. *Mem. Acad. Ciências de Lisboa* XXXIX: 53-95.
- Nordin, R.N., Pommen, L.W (1986). Water quality criteria for nitrogen (nitrate, nitrite, and ammonia): Technical appendix. Water Quality Criteria. Water Management Branch, British Columbia Ministry of Environment and Parks. Victoria, BC. 83p.
- Nordstrom, D.K., Wilde, F.D. (2005). National Field Manual, Chapter A6, Section 6.5: Reduction Oxidation Potencial (Electrode Method). USGS.
- Noronha, F., Ramos, J.M.F., Rebelo, J.A., Ribeiro, A., Ribeiro, M.L. (1981). Essai de corrélation des phases de déformation hercyniennes dans le nord-ouest Péninsulaire. *Leidse Geologische Mededel* 52: 87-91.
- Oen, I. (1970). Granite intrusion, folding and metamorphism in Central Northern Portugal. *Bol. Geol. Min. España* 81: 271-298.
- Oliveira, J.T., Pereira, E., Piçarra, J.M., Young, T., Romano, M. (1992). O Paleozóico Inferior de Portugal: síntese da estratigrafia e da evolução paleogeográfica. In: Gutiérrez Marco, J.G., Saavedra, J., Rábano, I. (Eds.), *Paleozoico Inferior de Ibero-América*. Universidade de Extremadura, pp 359-374.
- Oren, O., Yechieli, Y, Bohlke, J.K., Dody, A. (2004) Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. *Journal of Hydrology* 290: 312–328
- Pereira, M.F., Linnemann, U., Hofmann, M., Chichorro, M., Solá, A.R., Medina, J., Silva, J.B. (2012). The provenance of Late Ediacaran and Early Ordovician siliciclastic rocks in the

- Southwest Central Iberian Zone: Constraints from detrital zircon data on northern Gondwana margin evolution during the late Neoproterozoic. *Precambrian Research* 192-195: 166-189.
- Pérez-Estaún, A., Bea, F., Bastida, F., Marcos, A., Martínez Catalán, J.R., Martínez Poyatos, D., Arenas, R., Díaz García, F., Azor, A., Simancas, J.F., González Lodeiro, F. (2004). La cordillera varisca europea: el Macizo Ibérico. In: Vera, J.A. (Eds.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, pp 21-25.
- Piper, A.M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *American Geophysical Union Transactions* 25: 914-923.
- Ranasinghe, P.N., Chandrajith, R.L.R., Dissanayake, C.B., Rupasinghe, M.S. (2002). Importance of grain size factor in distribution of trace elements in stream sediments of Tropical High Grade Terrains. A case study from Sri Lanka. *Chem. Erde-Geochem.* 62: 243-253.
- Reavy, R.J. (1987). An investigation into the controls of granite plutonism in the Serra da Freita region, northern Portugal. Ph.D. Thesis, University of St. Andrews, UK.
- Ribeiro, A. (1984). Evolução geodinâmica da zona centro-ibérica. *Geonovas* 1 (7): 145-146.
- Ribeiro, A., Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Moitinho de Almeida, J.H., Carvalho, D., Monteiro, J.H. (1979). Introduction a la Géologie Générale du Portugal. Serv. Geol. Portugal, Lisboa, 114p.
- Ribeiro, A., Quesada, C., Dallmeyer, R.D. (1990). Geodynamic evolution of the Iberian Massif. In: Dallmeyer, R.D., Martínez-García, E. (Eds.). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp 397-410.
- Ribeiro, P.M.C. (2006). Caracterização da flora vascular e do padrão e dinâmica da paisagem na Serra do Caramulo. Análise do estado de conservação de *taxa* prioritários. Tese de Doutoramento (não publicada). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 238p.
- Ribeiro, S., Azevedo, M.R., Santos, J.F., Medina, J., Costa, A. (2014). Sr isotopic signatures of Portuguese bottled mineral waters and their relationships with the geological setting. *Comunicações Geológicas* 101 (1): 29-37.
- Rodríguez Alonso, M.D., Díez Balda, M.A., Perejón, A., Pieren, A., Liñán E., López Díaz, F., Moreno, F., Gámez Vintaned, J.A., González Lodeiro, F., Martínez Poyatos, D., Vegas, R. (2004). Domínio del Complejo Esquisto-Grauváquico: Estratigrafía. In: Vera, J.A. (Eds.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, pp 78-81.
- Rollinson, H.R. (1993). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Group Limited: London, 352p.
- Schermerhorn, L.J.G. (1956). Igneous, metamorphic and ore geology of the Castro Daire - São Pedro do Sul - Sátão region (northern Portugal). *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal* 37, 61p.

- Schumacher, B. A. (2002). Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. Ecological Risk Assessment Support Center. US. Environmental Protection Agency, 23p.
- Sequeira, A.J.D., Cunha, P.P., Sousa, M.B. (1997). A reactivação de falhas no intenso contexto compressivo desde meados do Tortoniano na região de Espinhal – Coja – Caramulo (Portugal Central). *Comun. Inst. Geol. Mineiro*. 83: 95-126.
- Shand, P., Darbyshire, D.P.F., Love, A.J., Edmunds, W.M. (2009). Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterisation and water-rock interaction in contrasting landscapes. *Applied Geochemistry* 24, 574–586.
- Silva, M. (1995). Mineralogia, petrologia e geoquímica de encaves de rochas graníticas de algumas regiões portuguesas. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, Portugal, 288 p.
- Smet, I., Muynck, D., Vanhaecke, F., Elburg, M. (2010). From volcanic rock powder to Sr and Pb isotope ratios: a fit-for-purpose procedure for multi-collector ICP-mass spectrometric analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* 25: 1025-1032.
- Solá, A.R., Chichorro, M., Pereira, M.F., Medina, J., Linnemann, U., Hofmann, M., Silva, J.B. (2011). Idades U-Pb dos zircões detríticos do Grupo das Beiras: Implicações para a evolução do SW da ibéria durante o Neoproterozóico. *Livro de Actas do VIII Congresso Ibérico de Geoquímica / XVII Semana da Geoquímica*, Castelo Branco, 41p.
- Sousa, M.B. (1982). Litoestratigrafia e estrutura do Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico Grupo do Douro. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 222 p.
- Sousa, M.B. (1983). Considerações paleogeográficas e ensaio de correlação das formações do Grupo do Douro (CXG) com as formações ante-Ordovícicas da ZCI. *Memórias e Notícias. Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra* 95: 65-99.
- Sousa, M.B. (1984). Considerações paleogeográficas sobre a estratigrafia do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) e sua relação com o Paleozóico Inferior. *Cuad. Geol. Ibérica* 9: 9-36.
- Sousa, M.B. (1985). Perspectiva sobre os conhecimentos actuais do Complexo Xisto-Grauváquico de Portugal. *Memórias e Notícias. Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra* 100: 1-16.
- Sousa, M.B., Sequeira, A.J.D. (1989). Notícia Explicativa da Folha 10-D (Alijó). Lisboa. Serviços Geológicos de Portugal.
- Steiger, R.H., Jager, E. (1977). Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth and Planetary Science Letters* 36(3): 359-362.
- Talavera, C., Montero, P., Martínez Poyatos, D., Williams, I.S. (2012). Ediacaran to Lower Ordovician age for rocks ascribed to the Schist-Graywacke Complex (Iberian Massif, Spain): Evidence from detrital zircon SHRIMP U-Pb geochronology. *Gondwana Research* 22: 928-942.

- Tassinari, C., Medina, J., Pinto, M.S. (1996). Rb-Sr and Sm-Nd geochronology and isotope geochemistry of Central Iberian metasedimentary rocks. *Geologie en Mijnbouw* 75: 69-79.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. (1985). The Continental Crust: Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell, Oxford, 312p.
- Teixeira, R.S.T. (2008). Mineralogia, petrologia e geoquímica dos granitos e seus enclaves da região de Carrazeda de Ansiães. Tese de Doutoramento (não publicada). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 427p.
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J., Eikenberg, J. (1999) Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and the groundwater. *Chem. Geol.* 160: 139–158.
- Valle, B.A. (1992). Geología estructural de la Zona de Cisalla de Porto-Tomar en la región de Oliveira de Azeméis-Serra de Arada (Norte de Portugal). Tese de Doutoramento (não publicada). Universidad Salamanca, España, 254p.
- Valle Aguado, B., Azevedo, M.R., Schaltegger, U., Martínez Catalán, J., Nolan, J. (2005). U-Pb zircon and monazite geochronology of Variscan magmatism related to syn-convergence extension in Central Northern Portugal. *Lithos* 82: 169–184.
- Valle Aguado, B., Azevedo, M.R., Gonçalves, R. (2013). A sedimentação carbonífera na Bacia do Buçaco. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. e Kullberg, J.C. (Eds.). Geologia de Portugal, Volume I - Geologia Pré-mesozóica de Portugal. Escolar Editora, pp 259-274.
- Valle Aguado, B., Azevedo, M.R., Nolan, J., Medina, J., Costa, M.M., Corfu, F., Martínez Catalán, J.R. (2017). Granite emplacement at the termination of a major Variscan transcurrent shear zone: The late collisional Viseu batholith. *Journal of Structural Geology* 98: 15-37.
- Varenes, A. (2003). Produtividade dos solos e ambiente. Escolar Editora, 490p.
- Villaseca, C., Barbero, L., Rogers, G. (1998). Crustal origin of hercynian peraluminous granitic batholiths of central Spain: petrological, geochemical and isotopic (Sr, Nd) constraints. *Lithos* 4: 55- 79.
- Wilson, M. (1989). Igneous Petrogenesis. Unwin Hyman Ltd., London. 466 p.
- Wilson, M.J. (2004). Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Minerals* 39: 233–266.
- Yang, S., Jung, H.S., Li, C. (2004). Two unique weathering regimes in the Changjiang and Huanghe drainage basins: geochemical evidence from river sediments. *Sedimentary Geology* 164: 19-34.